

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки/профиль 18.06.01 Химическая технология/05.17.04 Технология органических веществ

Школа Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

отделение _____

Научно-квалификационная работа

Тема научно-квалификационной работы
Плазмонное гидрирование: кинетический контроль хемоселективности реакции с помощью излучения

УДК 66.011:533.9:66.094:544.42

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A7-50	Ерзина Мария Рашидовна		

Руководителя профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Новиков Виктор Тимофеевич	Кандидат химических наук		

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Директор ИШХБМТ	Трусова Марина Евгеньевна	Профессор, доктор химических наук		

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников Павел Сергеевич	Кандидат химических наук		

Содержание

Общая характеристика работы	3
Глава 1. Литературный обзор.....	6
1.1. Наноразмерные структуры.....	6
1.1.2. Методы получения наноразмерных периодических структур.	11
1.2. Поверхностный плазмонный резонанс	16
1.3. Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS).....	16
Глава 2. Разработка метода гидрирования ацетиленовых и нитрогрупп на поверхности биметаллической решетки под действием индуцированного плазмонного резонанса...	18
2.1. Получение биметаллической решетки.....	18
2.2. Гидрирования ацетиленовых и нитрогрупп под действием индуцированного плазмонного резонанса.	22
2.3. Исследование селективности протекания реакции ацетиленовых и нитрогрупп от времени и энергии светового пучка.	28
2.4. Исследование возможности контроля за ходом реакции и хемоселективностью. ...	33
Глава 3. Материалы и методы.....	39
3.1. Материалы	39
3.2. Методика получения биметаллической плазмон-активной решетки.	39
3.3. Методика гидрирования с переносом, инициированного плазмонами, 4-этинилфенильной и 4-нитрогрупп.....	39
3.4. Используемые методики для характеристики поверхности.....	40
Выводы.....	42
Список используемых сокращений	43
Литература	44

Общая характеристика работы

Актуальность исследования.

Плазмон инициированные реакции открывают новые возможности в технологически значимых процессах, таких как восстановление CO_2 , производство H_2 или O_2 . Также применение плазмонов может выступать полезным инструментом как для ускорения различных химических превращений, так и для изменения хода реакции, влияя таким образом на селективность химического превращения. Большинство исследований в области регулирования селективности реакций основано на комбинировании плазмонных структур с монохроматическим светом с длиной волны попадающим в максимум поглощения плазмона этих структур.

Альтернативным способом введения селективности в реакцию является применение биметаллических гетероструктур на плазмон-активном субстрате. Это возможно благодаря комбинации каталитических и плазмон-активных металлов. Два фактора объясняют синергетический эффект биметаллической гетероструктуры, а именно - сродство конкретного реагента к биметаллической поверхности и увеличенным временем жизни горячих электронов. Добавление второго металла компенсирует химическую инертность плазмон активных металлических поверхностей и создает новые активные участки поверхности. Pt или Pd облегчают разделение горячих электронов и дырок, генерируемых плазмонами, что приводит к повышению эффективности инжекции горячих электронов в химические реагенты.

Однако мало что известно об одной из наиболее интересных возможностей плазмонного катализа - возможности введения селективности в химические процессы при гидрировании более чем одной химической связи на биметаллической решетке. Отработка процесса тонкой настройки кинетики реакции с помощью плазмонов, открывает возможность кинетически контролировать хемоселективность превращения. Это в свою очередь позволит контролировать аналогичные процессы в химической технологии.

Цель работы: разработка основ технологии гидрирования ацетиленовых и нитрогрупп на поверхности биметаллической Au/Pt-решетки.

Для достижения поставленной цели, были выявлены следующие задачи:

1. Получить биметаллическую Au/Pt-решетку и подтвердить получение с помощью современных методов анализа.
2. Подтвердить успешность гидрирования ацетиленовых и нитрогрупп под действием индуцированного плазмонного резонанса.
3. Исследовать селективность протекания реакции ацетиленовых и нитрогрупп от времени и энергии светового пучка.
4. Исследовать возможность контроля за ходом реакции и хемоселективностью.

Научная новизна.

1. Впервые была продемонстрирована плазмон-индуцированная реакция гидрирования поверхности с использованием ацетиленовых и нитрогрупп, которая может стать альтернативным удобным подходом к функционализации поверхности в мягких условиях.
2. Впервые разработан способ настройки кинетики реакции с помощью плазмонов и продемонстрирована возможность кинетического контроля хемоселективности в химических превращениях с помощью подходящего режима освещения.
3. Проведена оценка зависимости конверсии поверхностных групп от режима освещения, т.е. от частоты света и формы импульса. Было обнаружено, что использование формы лазерного импульса с прямоугольной или пилообразной формой не приводит к значительному увеличению скорости реакции. Однако применение более сложных Sinc-образных импульсов увеличивает скорость гидрирования на низких частотах

Практическая значимость.

1. Разработаны удобный и простой метод получения биметаллической Au/Pt-решетки.
2. Доказана возможность гидрирования ацетиленовых и нитрогрупп под действием индуцированного плазмонного резонанса.
3. Предложен удобный и практичный метод кинетического контроля хемоселективности реакции ацетиленовых и нитрогрупп.

Апробация работы. Отдельные части работы докладывались и обсуждались в рамках 5 конференций молодых научных сотрудников и аспирантов 7th European Chemical Sciences Chemistry Congress, (Великобритания, 2018); NANOCON (Чехия, 2018), 6th Nano Today Conference (Португалия, 2019).

Публикации. По теме НКР опубликовано 6 статей.

Объем и структура работы. Работа изложена на 49 страницах, содержит 28 рисунков и 2 таблицы. Состоит из 3 глав, выводов, списка литературы. Глава 1 представляет литературный обзор. В последующих главах представляются и обсуждаются результаты собственных исследований. Диплом завершается выводами, списком литературы из 55 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Постникову П.С. (ИШХБМТ ТПУ), а также д.х.н. Юсубову М.С. и д.х.н. Трусовой М.Е. (ИШХБМТ ТПУ) за всестороннюю помощь. Автор также благодарит к.х.н. Гусельникову О. за помощь в выполнении исследований.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1. Наноразмерные структуры

1.1.1. Классификация наноразмерных структур

Наноразмерная структура является фундаментальным компонентом нанонауки и нанотехнологий. Наноразмерные структуры или наноструктуры - это структуры размером от 1 до 100 нм, состоящие из углерода, композита, металла, оксида металла, органического или неорганического материала[1]. Существует несколько типов наноматериалов, и ожидается, что в будущем появится множество других видов. Таким образом, существует потребность в системе классификации.

Наноструктуры бывают разных форм, размеров, структур и происхождения. Они могут быть сферическими, коническими, спиральными, цилиндрическими, трубчатыми, плоскими, полыми или неправильными по форме.

Большинство современных наноматериалов можно разделить на четыре типа:

- Материалы на углеродной основе.
- Наноструктуры на органической основе.
- Наноструктуры на неорганической основе.
- Наноккомпозиты.

Материалы на углеродной основе известны как наноструктуры на основе углерода. Эти наноматериалы состоят в основном из углерода, чаще всего в форме полых сфер, эллипсоидов или трубок. Как правило, эти наноструктуры можно разделить на алмазы, полные эрены (C₆₀, C₈₀ и C₂₄₀), углеродные нанотрубки, графен и углеродные нановолокна [2] (рис.1.1). Эти частицы имеют множество потенциальных применений, включая улучшенные пленки и покрытия, более прочные и легкие материалы.

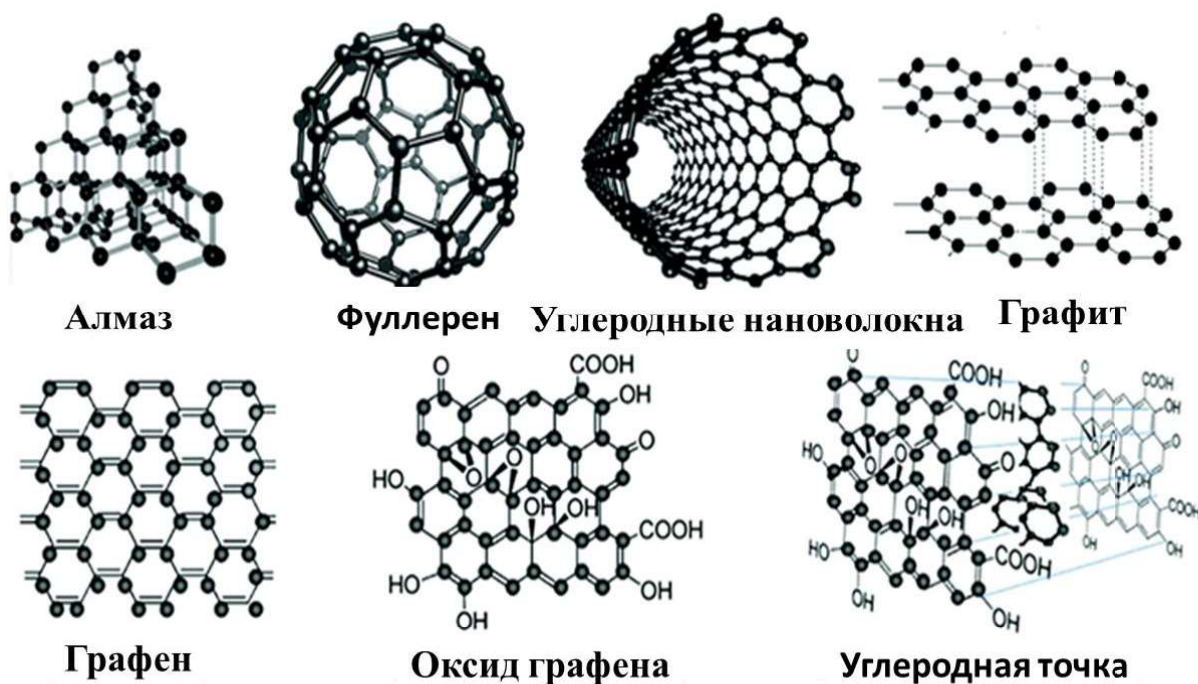


Рис. 1.1. Схемы типичных углеродных наноматериалов [3].

К наноструктурам на органической основе относятся дендримеры, липосомы, мицеллы, полимерные наночастицы и другие. Эти наноструктуры нетоксичны и биоразлагаемы. Некоторые из них, например липосомы и мицеллы, имеют полые ядра (также известные как нанокapsулы). Они чувствительны к электромагнитному и тепловому излучению [4]. Использование нековалентных взаимодействий для самосборки и конструирования молекул приводит к преобразованию органических наноструктур в желаемые структуры, такие как полимерные наночастицы. Наноструктуры на органической основе наиболее широко применимы в области биомедицины, например, как способ доставки лекарств.

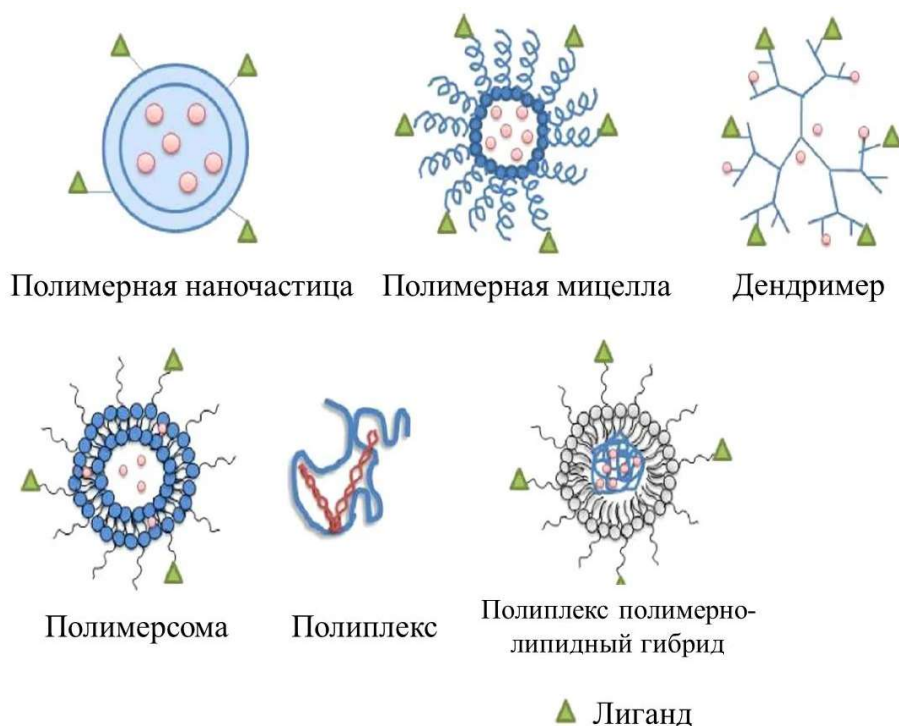


Рис. 1.2. Схема полимерных наночастиц.

К неорганическим наноструктурам и наночастицам относятся наночастицы металлов (например, палладия и золота), оксидов металлов, а также полупроводники, такие как керамика и кремний. Эти наноматериалы включают квантовые точки, нанозолото, наносеребро и оксиды металлов, такие как диоксид титана. Квантовая точка - это плотно упакованный кристалл полупроводника, состоящий из сотен или тысяч атомов, размер которых составляет от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Изменение размера квантовых точек меняет их оптические свойства.

Наноккомпозиты представляют собой любую комбинацию наноструктур на металлической, углеродной или органической основе с любой формой керамических, металлических или полимерных массивных материалов.

Также выделяют другие наноструктуры такие, как нанокристаллические, нанопористые материалы, нановолокна, наноструктуры из нанопроволоки, наноцветка и нанопружины, а также квантовые точки.

Нанокристаллические материалы бывают однофазными или многофазными поликристаллическими. Классическим считается размер зерен 100–500 нм.

Нанопористые материалы определяются как обычные органические или неорганические каркасы с размером пор 100 нм или меньше. За последние несколько лет нанопористые материалы привлекли большое внимание благодаря своим превосходным пористым свойствам [5]. Нанопористые материалы делятся на три группы в зависимости от размера пор: микропористые (2 нм), мезопористые (2–50 нм), макропористые (более 50 нм). Яркими примерами нанопористых твердых тел являются металлоорганические каркасы, цеолиты, керамика, активированный уголь, силикаты, различные полимеры, аэрогели, столбчатые материалы и неорганические пористые гибридные материалы [6].

Нановолокна - это наноразмерные волокна.

Нанопроволоки похожи на обычные электрические провода, за исключением того, что они очень маленькие. Они определяются как имеющие отношение длины к ширине более 1000 нм. В качестве альтернативы они могут быть определены таким образом, чтобы их диаметр и толщина были наноразмерными, но их длина не ограничивалась. Нанопроволоки известны как одномерные материалы из-за большой разницы между их диаметром и длиной. Это приводит к тому, что нанопроволоки обладают особыми свойствами, такими как квантово-механические эффекты. Существует множество нанопроволок, таких как металлические, изолирующие, сверхпроводящие и полупроводниковые [7].

Наноцветки - это комбинацию элементов, которые при рассмотрении под микроскопом напоминают цветы или, в некоторых случаях, деревья (рис. 1.3.). Наноцветы проявляют высокую устойчивость, эффективны, высоко стабильны и просты в синтезе [8].

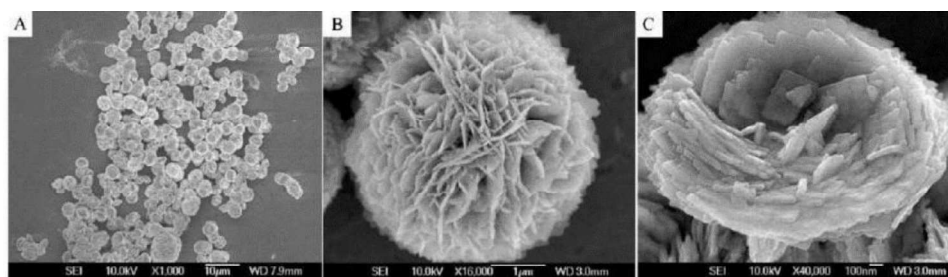


Рис. 1.3. СЭМ-изображения наноцветка Bi_2WO_6 .

Нанопружины - спиральная пружина на нанометровом материале и представляют собой один из простых строительных блоков, используемых для разнообразных наноразмерных устройств [9].

Квантовые точки представляют собой особый вид полупроводниковой кристаллической наноструктуры, содержащей металлическую полупроводниковую сердцевину, которая чаще всего покрывается оболочкой для улучшения ее оптических свойств. Квантовая точка имеет дискретный квантованный энергетический спектр. Типичные размеры квантовых точек находятся в диапазоне от 2 до 20 нм. Их цвет зависит от размера наночастиц. Возможность регулирования размера квантовых точек полезна для многих областей. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как яркая флуоресценция, широкое УФ-возбуждение, узкое излучение и высокая фотостабильность, квантовые точки имеют огромное влияние на фармацевтические исследования и разработку лекарств [10, 11].

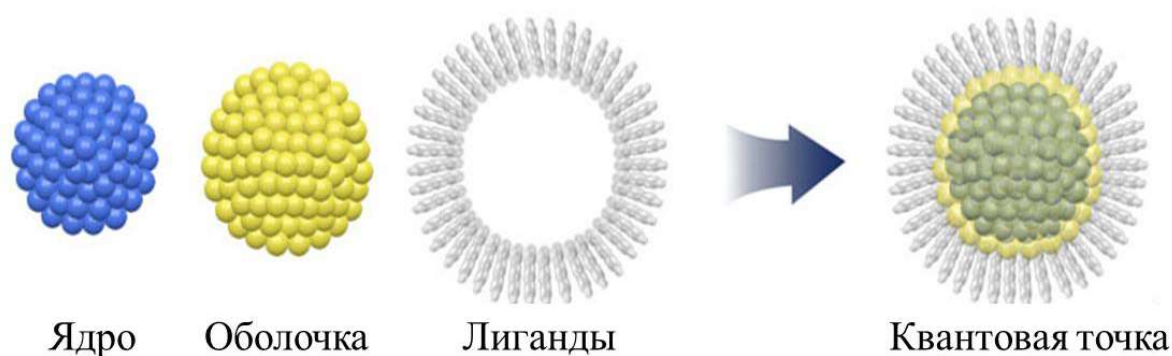


Рис. 1.4. Структура квантовой точки показывает три ее основных свойства: ядро, оболочку и лиганды [12].

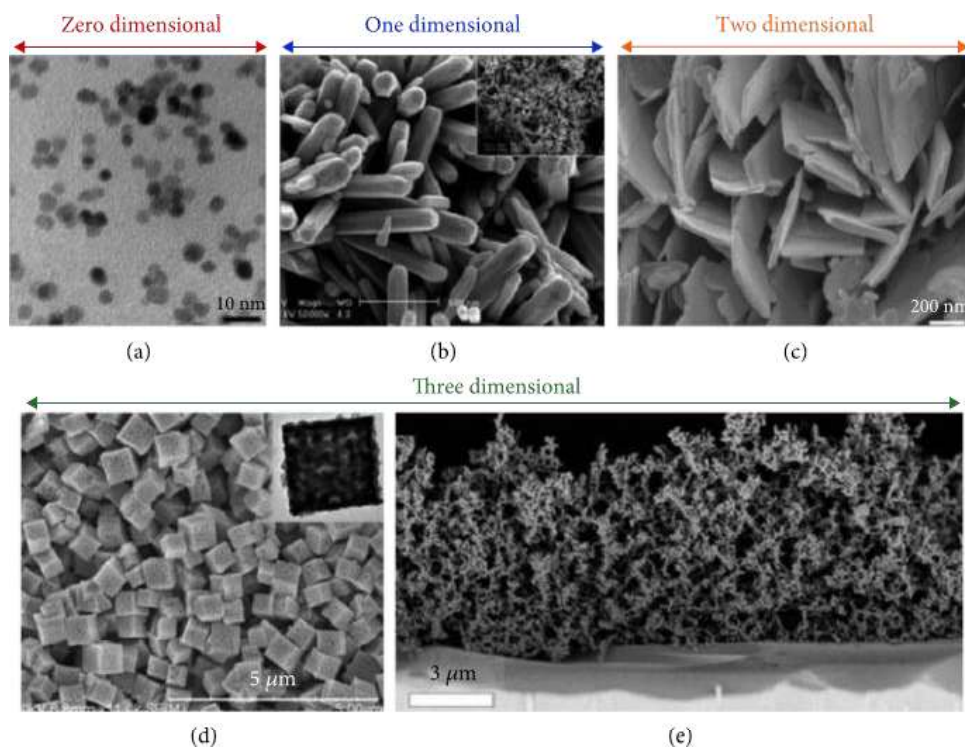


Рис. 1.5. (a) Типичное ПЭМ-изображение квантовых точек ZnO, полученных методом мокрого синтеза. (b) СЭМ-изображения наностержней ZnO. (c) СЭМ-изображение нанолистов ZnO, сформированных с помощью простого смешанного метода гидротермального синтеза. (d) СЭМ-изображения промытых кислотой пористых микрокубов SnO₂ после прокаливания при 900 °C в течение 2 часов. Вставка: ПЭМ-изображение свежеприготовленных пористых микрокубов SnO₂. (e) Ультра пористая пленка ZnO, полученная пиролизом распылением пламени [5].

1.1.2. Методы получения наноразмерных периодических структур.

Изготовление наноразмерных периодических структур делят на два способа - «снизу вверх» и «сверху вниз» [13, 14]. Разница между этими двумя общими стратегиями основана на процессах, связанных с созданием наноструктур [15]. При восходящем подходе структура обычно строится из небольших единиц, в то время как при подходе сверху вниз более крупная единица уменьшается в размере до готовой конструкции [13]. Многие методы производства используют восходящий подход, когда строительные блоки наночастиц или кластеров сначала готовятся с помощью соответствующей технологии, а затем собираются в композиты, покрытия и слои или объединяются в объем в хорошо контролируемых условиях [14].

При нисходящем способе большие материалы обычно разрушаются цепочкой физических (фотоны, электроны и ионы) и химических процессов (химические

реакции, которые вызываются химическими травителями или применением тепла) [14, 3, 15]. Этот подход используется для изготовления устройств с высокой надежностью и целостностью и поэтому широко применяется в промышленности полупроводниковых устройств [16].

Нисходящий метод включает такие способы, как литография, лазерная абляция, химическое травление, процесс фрезерования и термическое разложение.

Литография - это физический процесс, в котором задействованы фотоны (оптическая литография), электроны (электронно-лучевая литография) и ионы (ионно-лучевая литография) для создания наноструктур [15]. Является предпочтительным методом создания узорчатых наноструктур в микроэлектронной промышленности, поскольку позволяет перенести узор с маски на подложку [15, 16]. Наиболее распространенным методом является оптическая литография, при которой используется ультрафиолетовый свет для переноса желаемого рисунка с маски на светочувствительный материал, известный как фоторезист, который покрывает полупроводниковую подложку [15, 16]. Подложка претерпевает изменения в химическом составе под воздействием света определенной длины волны через маску, чтобы создать узор, который впоследствии переносится на подложку, часто травлением [13, 15, 16]. Электронно-лучевая литография использует электроны вместо фотонов для создания наноструктур с разрешением, превышающим дифракционный предел света. Это безмасковый метод, при котором рисунок создается напрямую с помощью сильно сфокусированного пучка ускоренных электронов для сканирования подложки, покрытой электронно-реактивным резистом [15]. Литография ионным пучком [17] и лазерная запись [18] также являются подходами без масок, которые используют сфокусированный пучок высокоэнергетических ионов и фотохимическое преобразование фоторезиста, вызванное многофотонным поглощением, соответственно.

Химическое травление / шаблонное травление. Это субтрактивная химическая технология, которая выборочно удаляет материалы с подложки. Он использует шаблон для направления химического травления подложки, в результате чего на поверхности подложки создается наноразмерный узор. Травление может производиться в сухих или влажных условиях [15, 16].

Термическое разложение также известное как термолиз, представляет собой процесс, при котором тепло используется для разделения химических связей в соединении [15]. Этот процесс обеспечивает простую одноэтапную стратегию изготовления наноструктур с контролируемой пористостью, что является преимуществом по сравнению с другими методами.

При селективном удалении легирования обычно образуются нанопористые металлы за счет использования химических или электрохимических реакций для удаления наиболее химически активного металла из сплава. По мере удаления менее благородного металла атомы более благородного металла реорганизуются в трехмерную сеть пор / каналов и связок [15].

Техника механического фрезерования применима для производства аморфных и нанокристаллических сплавов, а также нанокompозитных материалов металл / неметалл путем измельчения и последующего отжига элементарных или составных порошков в инертной атмосфере [19]. Это неравновесная технология обработки, при которой различные порошки элементов измельчаются в инертной атмосфере для создания одного смешанного порошка с тем же составом, что и составляющие [19]. Механическое измельчение используется для синтеза различных наносплавов и многих нанокompозитов с очень высоким выходом.

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) - это процесс, при котором на подложку воздействуют один или несколько летучих предшественников, которые реагируют и / или разлагаются на поверхности подложки с образованием тонкопленочного осадка [20, 21]. Изменяя различные экспериментальные условия, такие как материал подложки, температура подложки и состав реакционной газовой смеси, можно получить потоки газа с полным давлением и другие материалы с широким диапазоном физических, трибологических и химических свойств [20, 21]. Все реакции химического осаждения из паровой фазы включают несколько этапов. Основными этапами являются прекурсор, образование активных газообразных реагентов; доставка прекурсора в реакционную камеру; адсорбция прекурсора на горячую поверхность; разложение предшественника с образованием атома, необходимого для пленки и органических отходов; миграция атомов к участку сильного связывания; зарождение, которое приводит к росту тонкой пленки; десорбция нежелательных побочных продуктов; и удаление нежелательных продуктов [22, 23].

Однако этого можно достичь в два этапа, особенно с помощью роторного химического осаждения из паровой фазы [24]. Этот метод обладает отличной метательной способностью, что позволяет получать покрытия одинаковой толщины и свойств с низкой пористостью [20, 25]. Этот метод также может предложить локализованное или селективное нанесение на структурированные подложки [20, 21]. Процессы химического осаждения из паровой фазы используются во многих тонких пленках, таких как диэлектрики, проводники, пассивирующие слои, барьеры от окисления, проводящие оксиды, трибологические и коррозионно-стойкие покрытия, термостойкие покрытия и эпитаксиальные слои для микроэлектроники [20]. Они также используются при получении высокотемпературных материалов (вольфрам, керамика и др.) И производстве солнечных элементов, высокотемпературных волокнистых композитов и частиц четко определенных размеров [20, 25].

Золь-гель - это мокрый химический процесс, который включает образование неорганической коллоидной суспензии (золя) и гелеобразование золя в непрерывной жидкой фазе (геле) с образованием трехмерной сетевой структуры [26]. При золь-гель нанообработке предшественник металла в растворе осаждается на подходящие подложки и затем подвергается термообработке, чтобы вызвать окисление и / или спекание конечных продуктов [27], как показано на рисунке 1.6. [28]. Он широко используется для изготовления наноструктурированных функциональных оксидных материалов и сплавов металлов, поскольку он экономичен и предлагает превосходство химической реакции на молекулярном уровне, что благоприятно для улучшения химической однородности конечных продуктов [27, 29– 32]. Этот процесс позволяет синтезировать чистые и однородные керамические материалы с помощью методов подготовки, отличных от традиционного процесса плавления оксидов [33], что выделяет этот метод. Путем закрытия частиц соответствующими лигандами дисперсия может быть стабилизирована в этом жидкофазном синтезе. Например, Moncada и соавторы сообщили о получении гибридных слоистых алюмосиликатных наночастиц (НЧ), содержащих октадециламин в качестве органической части и наночастиц SiO₂ со сферической морфологией, содержащих октадециламин или без него, золь-гель методом и используемых для образования нанокомпозитов с полипропиленом [33, 34].

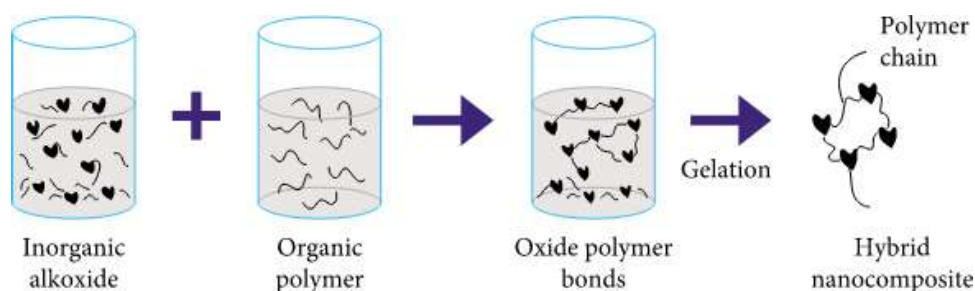


Рис.1.6. Схематическое изображение золь-гель синтеза [28].

Лазерный пиролиз включает резонансную передачу энергии между лазерными фотонами и газообразными частицами, реагентом или сенсibilизатором [34]. Этот метод обычно классифицируется как процесс парофазного синтеза, используемый для производства наноматериалов (НМ) [33, 35]. В типичном процессе лазерного пиролиза предшественники газовой фазы вводятся в камеру с помощью газа-носителя (например, аргона), где предшественники газовой фазы встречаются с лазерным лучом. Мощный лазерный луч (например, 2400 Вт) генерирует повышенные локализованные температуры, которые запускают зарождение и рост наночастиц [33, 34]. Затем наночастицы собираются улавливателем, оснащенным фильтром.

В экологически чистом синтезе используются восстановители, полученные из растительных экстрактов, для уменьшения содержания водных частиц металла в растворе. Примером является восстановление Ag^+ из водного раствора AgNO_3 с использованием экстрактов растений, таких как *Clitoria ternatea*, растений (зеленый чай (*Camellia sinensis*), люцерны (*Medicago sativa*), лемонграсса (*Cymbopogon flexuosus*) и герани (*Pelargonium graveolens*)) [36], *Citrus paradisi* (грейпфрут красный) [37] и *Solanum nigrum* в качестве восстановителей [38]. Эти агенты представляют собой рентабельные и экологически безопасные способы синтеза наночастиц. Наночастицы серебра, как и наночастицы оксида магния, обладают антимикробными свойствами [39]. Антимикробная активность является результатом взаимодействия ионов серебра с серными группами в клеточных мембранах бактерий и других микроорганизмов [40]. Наночастицы чистого серебра характеризуются высокой токсичностью и низкой стабильностью, что ограничивает их антимикробную активность и, следовательно, их применение в системах очистки воды. По этой причине синтез наночастиц серебра для фильтрации воды спроектирован таким образом, чтобы они были стабилизированы с помощью инженерии поверхности, пропитанной другими материалами, размещенными на подложках [41].

1.2. Поверхностный плазмонный резонанс

Поверхностный плазмонный резонанс - это коллективные резонансные колебания электронов проводимости на границе раздела между материалами, возбуждаемые излучением, позволяющие поглощать и рассеивать излучение на определенной частоте. В случае поверхностного плазмонного резонанса это сплошные металлические материалы. Индуктивные изменения поверхностного плазмона при возбуждении излучением проявляются в виде электромагнитных волн [42].

Метод измерения поверхностного плазмонного резонанса - это оптический метод измерения показателя преломления материалов, поглощенных тонкой и сплошной металлической поверхностью, на которой отсутствуют какие-либо неровности и дефекты. Часть света, падающего под определенным углом, взаимодействует с делокализованными электронами металла и снижает интенсивность испускаемого излучения. Метод поверхностного плазмонного резонанса основан на возбуждении поверхностного плазмона на поверхности металла излучением, а также на преобразовании фотонов в поверхностный плазмон, все зависит от показателя преломления абсорбента. Поверхностный плазмонный резонанс чаще всего измеряется с помощью так называемой конфигурации Кречамана. В этой конфигурации источник входящего излучения расположен на противоположной стороне тонкой металлической поверхности, чем поглощаемое вещество, поскольку входящие фотоны не могут напрямую возбуждать поверхностные плазмоны. Фотоны входящего излучения могут проходить под определенным углом через тонкую поверхность металлического материала и возбуждать поверхностные плазмоны на той стороне, где вещество поглощается. Всякий раз, когда поверхностный плазмон возбуждается, фотон исчезает, и интенсивность отраженного излучения под определенным углом ослабляется. Затем этот угол, который зависит от показателя преломления абсорбента, измеряется [43].

1.3. Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS)

Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS) - один из наиболее чувствительных методов, который позволяет обнаруживать вещества с очень низкими концентрациями с помощью электромагнитных полей, генерируемых возбуждением локального поверхностного плазмона адсорбированной молекулы на шероховатой поверхности металлических материалов [44]. Первая работа, в которой упоминаются сигналы комбинационного рассеяния света с усилением поверхности, была

опубликована в 1974 г. научной группой под руководством М. Флейшманна, согласно которой усиленный сигнал был результатом работы адсорбционных возможностей шероховатых поверхностей материалов. Научные группы Альбрехта и Крейтона, Дженмэра и ван Дуйна далее указали, что большое увеличение мощности рамановского сигнала связано с большим количеством поперечных сечений комбинационного рассеяния на поверхности адсорбированных молекул. Дальнейшие исследования показывают, что это зависит не только от большого количества поперечных сечений, но также от электромагнитного эффекта и резонанса, который подобен переносу заряда [45].

Сигналы, полученные с помощью классической рамановской спектроскопии, обычно слабые, SERS может обнаруживать очень низкие концентрации веществ из-за большого количества сечений комбинационного рассеяния и может увеличивать размер сигнала до пятнадцати раз [46].

Коллоидные металлы и материалы с шероховатой поверхностью, а также металлические электроды с шероховатой поверхностью являются активными материалами SERS. Первый спектр SERS был получен путем анализа шероховатого серебряного электрода. Коллоидные металлы легко приготовить и впоследствии проанализировать из-за их размера. Наиболее часто используемые коллоидные металлы - это золото и серебро, так как они очень стабильны даже на воздухе. с другой стороны, наименее используемый материал - это медь, чья реакционная способность с воздухом влияет на успех SERS [44].

Глава 2. Разработка метода гидрирования ацетиленовых и нитрогрупп на поверхности биметаллической решетки под действием индуцированного плазмонного резонанса.

Как было доказано ранее реакции, инициированные плазмонами, проходят быстрее и позволяют изменить ход реакции, влияя таким образом на селективность химического превращения. Это было возможным благодаря изменению длины волны возбуждения и самим плазмонным наноструктурам. Нами предложен альтернативный способ достижения хемоселективности и увеличения конверсии реакции за счет оптимального сочетания светового облучения и гетерофазного процесса. Для этого мы использовали различные режимы облучения (с различной частотой и формой импульсов) для контроля конверсии реакции и селективности гидрирования, инициированного плазмонами, с переносом двух функциональных групп, присоединенных к поверхности биметаллической (Au / Pt) решетки: 4-этинилфенилена и 4-этинилфенилена. В ходе выполнения исследования мы продемонстрировали, что использование подходящего режима освещения позволяет увеличить скорость реакции и достичь кинетического контроля гидрогенизации с переносом с помощью плазмонов.

2.1. Получение биметаллической решетки.

Мы сосредоточились на приготовлении упорядоченных структур, которые способны поддерживать возбуждение и распространение поверхностных плазмон-поляритонов (ППП). Данная структура способна эффективно продлить время жизни индуцированных плазмонами горячих электронов и сделать их доступными для последующих химических реакций с возможным вкладом в контроль селективности плазмонного катализа.

Схема получения биметаллической решетки представлена на рис.2.1..



Рис.2.1. Схема получения биметаллической решетки

Результаты определения морфологии и оптических свойств биметаллической решетки представлены на рис. 2.2. Созданная биметаллическая решетка представляет собой хорошо упорядоченный синусоидальный узор (рис. 2.2, 2.3.), способный поддерживать возбуждение и распространение SPP волн.

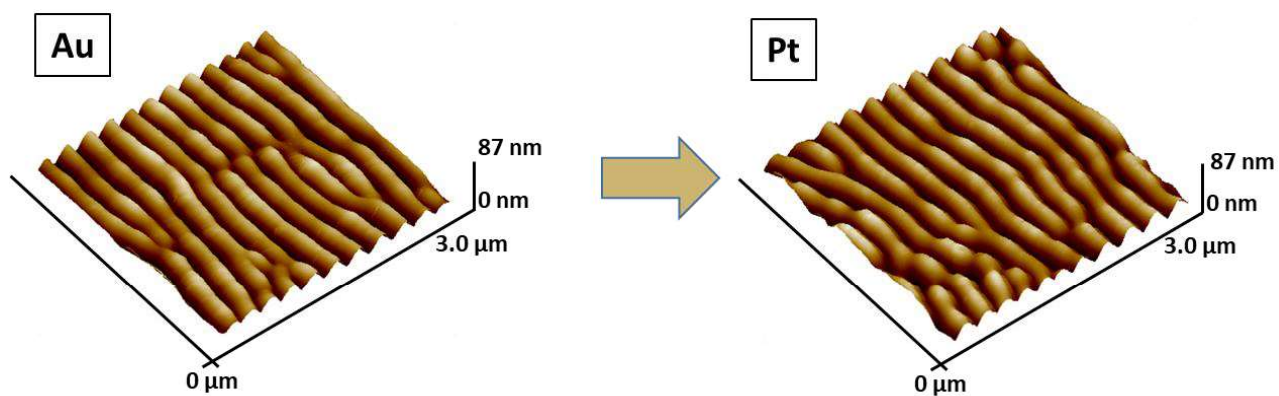


Рис.2.2. AFM-изображения Au решетки и Au / Pt решетки

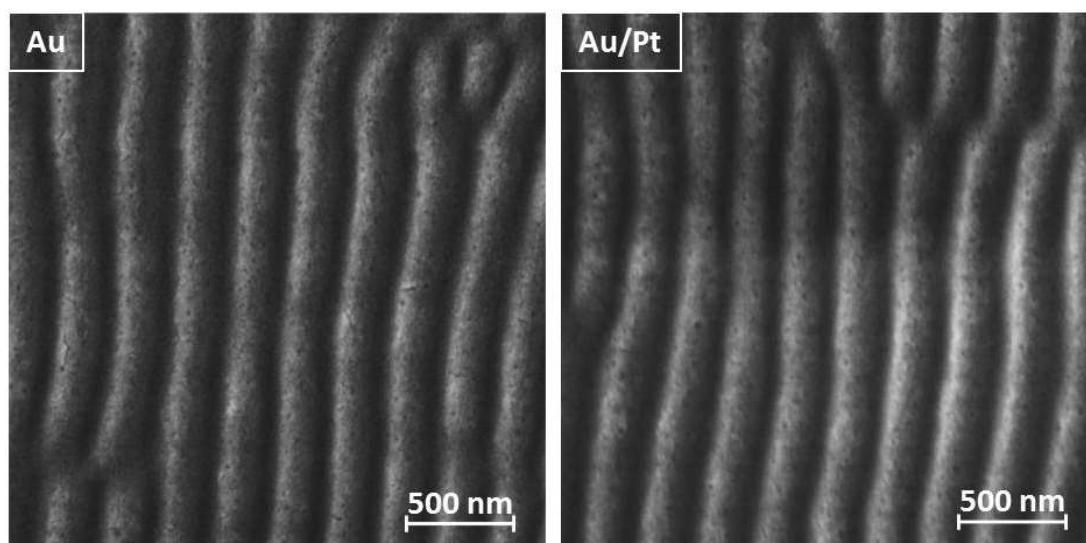


Рис. 2.3. СЭМ-изображения Au решетки и Au / Pt решетки

Успешное нанесение дополнительного слоя Pt было доказано с помощью XPS анализа (рис.2.4.). В случае решетки Au / Pt появление новых пиков 2θ при 40° , $46,9^\circ$, $67,6^\circ$ (соответствующих (111), (200) и (220) соответственно) указывает на успешное осаждение полукристаллического слоя Pt.

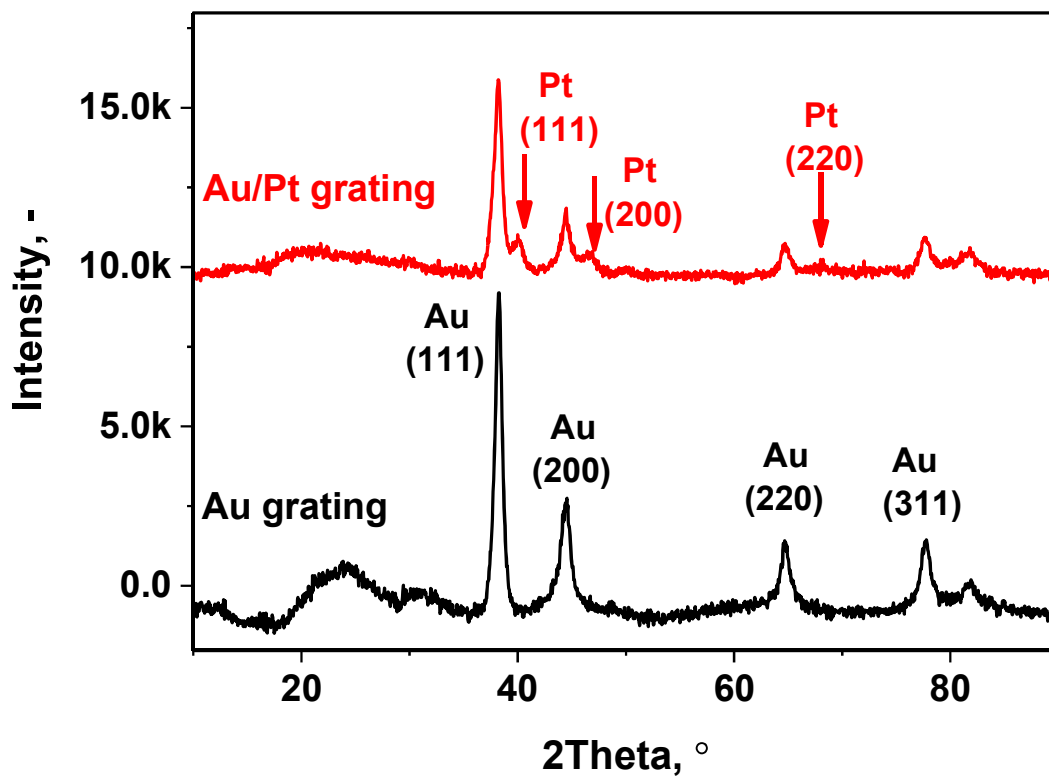


Рис.2.4. Рентгенограмма решеток Au и Au / Pt.

Толщина Pt была оптимизирована для сохранения концентрации плазмонной энергии на поверхности образца (с использованием SERS измерений - рис. 2.5.).

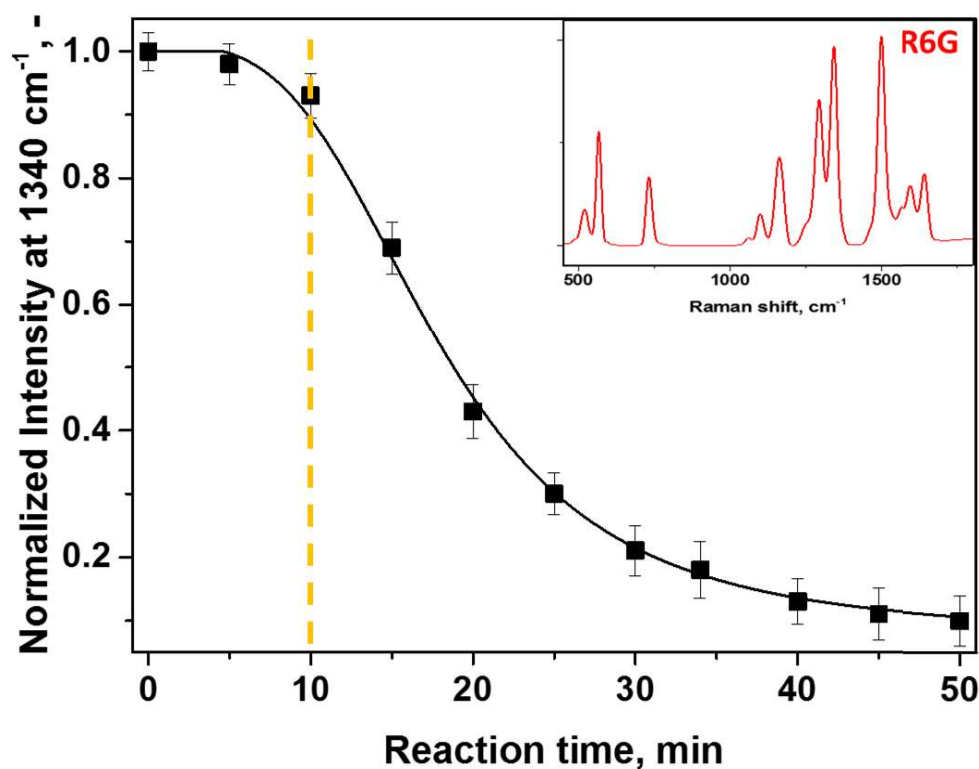


Рис. 2.5. Характерная интенсивность полосы SERS R6G в зависимости от времени осаждения дополнительного слоя Pt. Пунктирная линия показывает оптимальное время осаждения платины, которая впоследствии используется для изготовления биметаллической решетки Au / Pt.

Результаты УФ-видимой спектроскопии, измеренные на Au решетке и Au/Pt представлены на рисунке 2.6. На решетке из чистого золота полоса поглощения расположена в области 780 нм. Добавление тонкого слоя Pt привело к расширению полосы поглощения и ее смещению. Несмотря на наблюдаемый сдвиг плазмонного резонанса и из-за расширения плазмонного поглощения, использованная далее длина волны 785 нм все еще подходит для эффективной активации плазмонного катализа.

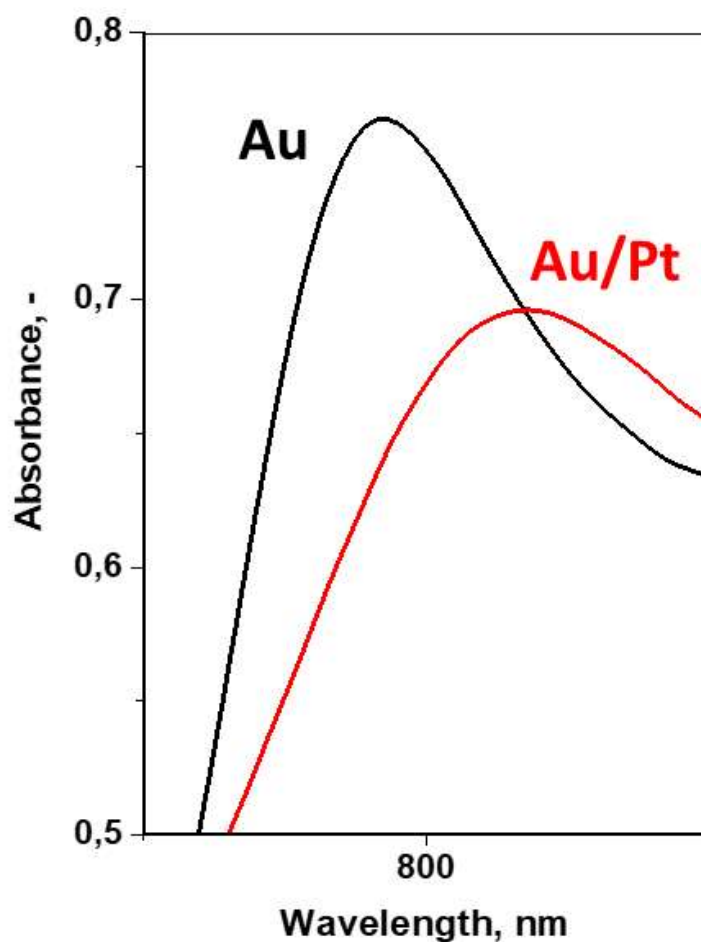


Рис. 2.6. Результаты УФ-видимой спектроскопии Au и Au / Pt поверхностей.

2.2. Гидрирования ацетиленовых и нитрогрупп под действием индуцированного плазмонного резонанса.

На следующем этапе были привиты электрохимически на поверхности биметаллических решеток ацетиленовые и нитрогруппы с помощью диазониевой химии. Результаты исследования морфологии и оптических свойств модифицированной биметаллической решетки представлены на рис. 2.8.

Как видно из рис. 2.8А., прививка органических фрагментов ($-C_6H_4-NO_2$ или $-C_6H_4-C\equiv CH$) не нарушает структуру решетки и ее периодичность. Внешний вид и положение SPP полосы по длине волны проверяли с помощью измерений в УФ-видимой области (рис. 2.8В), с линейно поляризованным светом (поляризация перпендикулярно ориентации решетки). Как видно из спектров, прививка органических групп не приводит к выраженному смещению или уширению SPP полосы относительно Au/Pt решетки. Поэтому длина волны, используемая для гидрирования, была выбрана в УФ-видимом диапазоне (780 нм, обозначено на рис 2.8В). Прививка органических

функциональных групп была также подтверждена измерениями комбинационного рассеивания. Полученные спектры комбинационного рассеивания представлены на рис. 2.8С, а в таблице 1. Спектры комбинационного рассеивания обладают ярко выраженными характеристическими полосами комбинационного рассеяния для групп NO_2 (1314 см^{-1}) и $-\text{C}\equiv\text{CH}$ (2002 см^{-1}), которые должны быть вовлечены в процесс гидрирование с переносом, и эволюция интенсивностей этих характеристических полос дополнительно отслеживалась в следующих исследованиях.

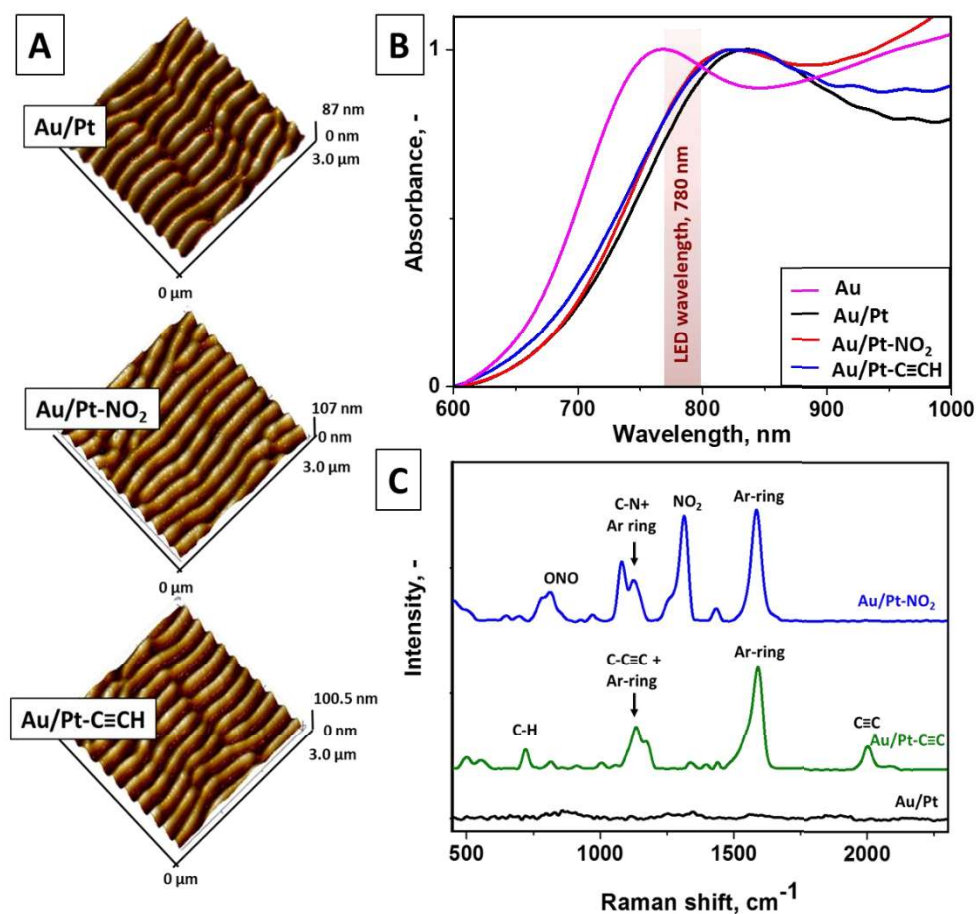


Рис. 2.8. - морфология поверхности решетки Au / Pt до и после прививки $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ или $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$; (B) - УФ-видимые спектры решеток Au и Au / Pt до и после прививки; (C) - SERS-спектры, измеренные на исходных и модифицированных решетках Au / Pt.

Таблица 1. Идентификация рамановских спектров ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$ до и после реакции гидрирования).⁵

Au/Pt-Ph-NO ₂	
Фрагмент, колебание	Рамановский частотный сдвиг, см ⁻¹

Pt-C	468
Бензольное кольцо	652
C-H неплоскостное деформационное	784
ONO + Бензольное кольцо	816
=C-H неплоскостное колебание	950
C-H плоскостное	1082
C-N + Бензольное кольцо	1128
NO ₂ симметричное	1314
C=C симметричное колебания	1436
Бензольное кольцо	1584
Au/Pt-Ph-C≡C	
Pt-C	500
Бензольное кольцо, колебания	548
C-H неплоскостное деформационное	814, 718
=C-H неплоскостное колебание	910
-C≡CH + Бензольное кольцо	1134
C-H плоскостное деформационное	1176
C=C колебания	1440
Бензольное кольцо	1584
C≡C	2002
Au/Pt-Ph-NH₂	
Pt-C	468
Бензольное кольцо	698
Бензольное кольцо	834, 928
C-N	1140
C=C колебания	1436
Бензольное кольцо	1584
NH ₂	1698

Au/Pt-Ph-CH ₂ -CH ₃	
Pt-C	490
CH ₂ колебания	690
C-H неплоскостное деформационное	858, 790
Алканы, C-C колебания	978
C-H плоскостное деформационное	1118
Алканы, C-C колебания	1266
Алканы, C-H колебания	1350
C=C колебания	1434
C-H	1485
Бензольное кольцо	1584

На следующем этапе мы выполнили гидрирование с переносом при непрерывном освещении с длиной волны, соответствующей полосе поглощения модифицированной поверхности. Наша экспериментальная установка представлена на рис. 2.9.

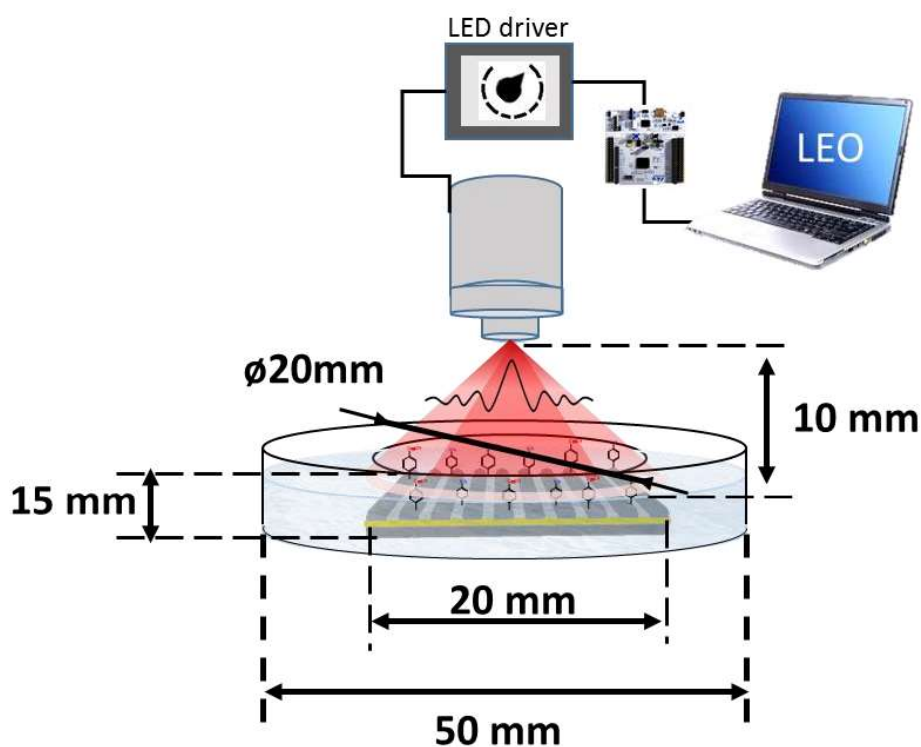


Рис. 2.9. Схематическое описание экспериментальной установки гидрирования.

Au/Pt-решетки с функциональными группами $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ или $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$ на поверхности погружались в воду (с добавлением ТЕОА) и облучались в непрерывном режиме в течение разного времени, промывались и высушивались. В каждый этап времени измерялись рамановские спектры, которые представлены на рис. 2.10.

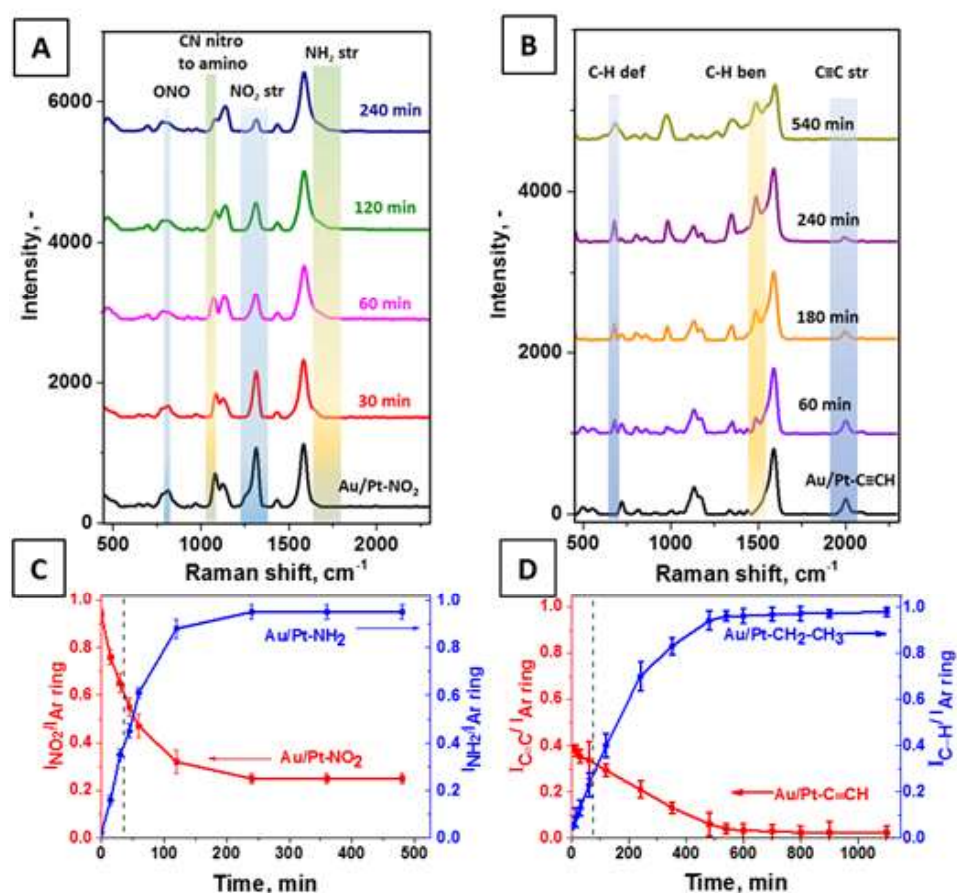


Рис. 2.10. Спектры комбинационного рассеяния $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ (A) и $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$ (B) во время гидрирования с переносом (непрерывное освещение); временные изменения соотношения характеристических полос комбинационного рассеяния, соответствующие превращению -NO_2 и $\text{-C}\equiv\text{CH}$ в -NH_2 (C) и $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (D) соответственно (все интенсивности характеристических пиков связаны с полосой бензольного кольца Ar).

Из рис. 2.10. очевидно уменьшение характеристических полос комбинационного рассеяния -NO_2 (1314 cm^{-1}) и $\text{-C}\equiv\text{CH}$ (2100 cm^{-1}) и появление новых полос, приписываемых -NH_2 (1698 cm^{-1}) и $\text{-CH}_2\text{CH}_3$ (1485 cm^{-1}).

На спектрах комбинационного рассеяния также хорошо видны характерные полосы бензольного кольца (1584 см^{-1}). Поскольку бензольное кольцо не участвует в гидрировании с помощью плазмонов, мы использовали отношения интенсивностей $\text{INO}_2 / \text{IAr}$, $\text{INH}_2 / \text{IAr}$, $\text{IC}\equiv\text{CH} / \text{IAr}$ и $\text{IC-H} / \text{IAr}$ для оценки кинетики реакции (чтобы исключить обычные SERS неопределенности). Соответствующие кинетические графики гидрирования с помощью плазмонов представлены на рис. 2.10.C (превращение нитрогрупп и образование amino-фрагментов) и 2.10.D (преобразование этинильных групп и образование этильных фрагментов). Очевидно, что гидрирование нитрогрупп происходит с более высокой скоростью, и соответствующие кривые превращения / образования выходят на плато примерно через 2 часа. Гидрирование ненасыщенных химических фрагментов $\text{-C}\equiv\text{CH}$ протекает с половинной скоростью - полное превращение привитых групп наблюдается через 4 часа запуска плазмона.

Контрольные XPS измерения показывают, что гидрирование с переносом, инициированное плазмонами, сохраняет элементный состав поверхности (за исключением водорода) почти неизменным (таблица 2). В свою очередь, морфология поверхности гарантирует, что высокое усиление SERS также сохраняется. Таким образом, наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы (а также появление новых полос) следует отнести к процессу гидрирования с переносом - при возбуждении плазмонов происходит гидрирование химических групп -NO_2 , так и $\text{-C}\equiv\text{CH}$. Следует также отметить, что контрольные измерения, выполненные с термопарами, прикрепленными к поверхности решетки (рис. 2.11.), не показывают какого-либо значительного повышения температуры поверхности (рис. 2.12.). С другой стороны, реальная температура поверхности при плазмонном нагреве может быть в несколько раз выше измеренной (указано повышение температуры примерно на 2°C). Однако даже в том случае, когда температура «реальной поверхности» на порядок выше, по этой мерке мы все равно имеем дело с повышением температуры примерно на 20°C , чего недостаточно для активации гидрогенизации. Таким образом, наблюдаемый процесс гидрирования следует отнести непосредственно к плазмонам, а не к потенциальному нагреву плазмонов привитых органических слоев.

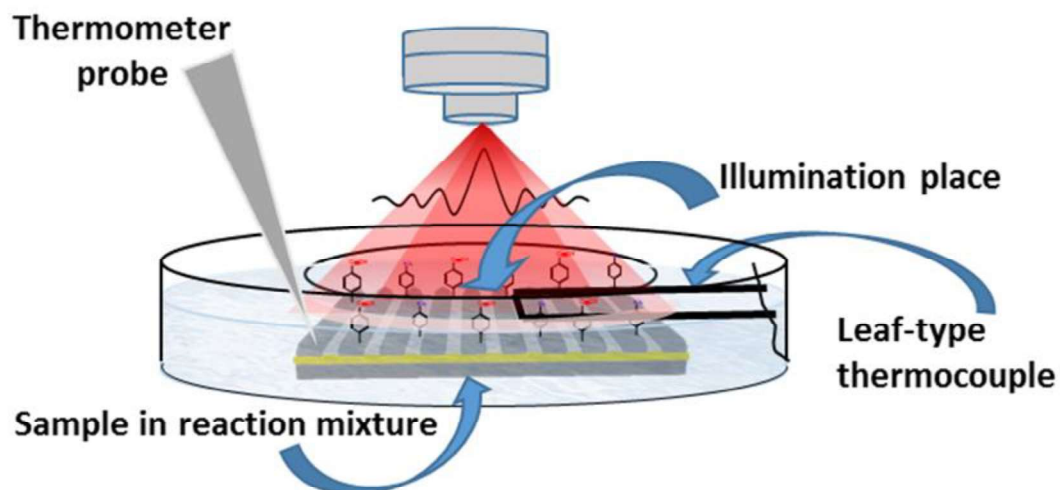


Рис. 2.11. Схема измерения температуры на биметаллической поверхности решеток

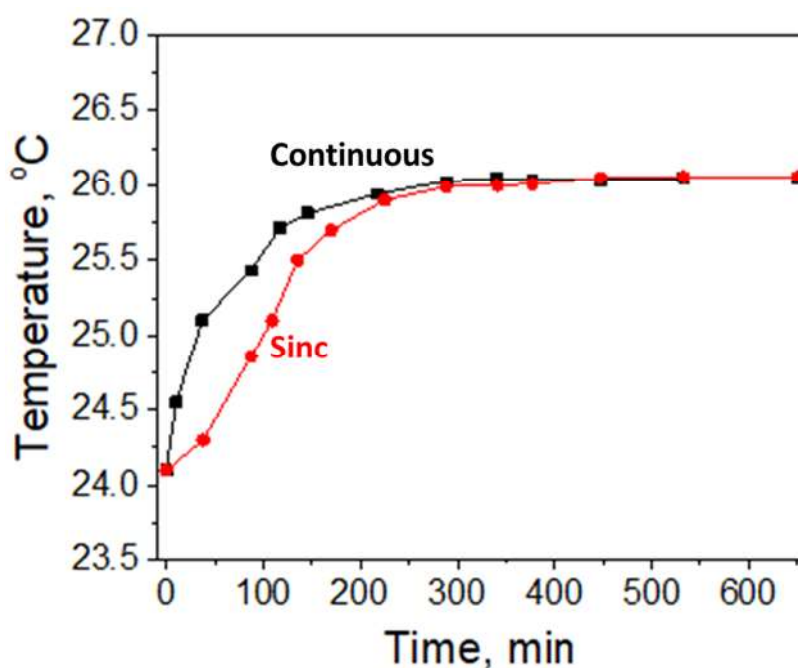


Рис. 2.12. Измерение температуры поверхности при световом облучении в непрерывном и импульсном (Sinc-образный, частота 1 Гц) режимах.

2.3. Исследование селективности протекания реакции ацетиленовых и нитрогрупп от времени и энергии светового пучка.

На следующем этапе мы сосредоточили свое внимание на влиянии различных режимов освещения. Мы применили световое освещение в импульсном режиме с

различной частотой и формой импульсов (рис. 2.13.). Предполагалось, что импульсное освещение может увеличить скорость реакции, если время жизни интермедиатов на поверхности сравнимо с временным масштабом колебаний введения световой энергии в систему [47, 48]. Для этого воспользуемся кривыми на рис. 2.10С и 2.10D для оценки времен, когда выходы превращения нитро- и этинил-групп достигают «одной трети» от их насыщенных значений в режиме непрерывного освещения (отмечены вертикальными пунктирными линиями - 40 мин и 80 мин для соответствующих amino и этинил групп).

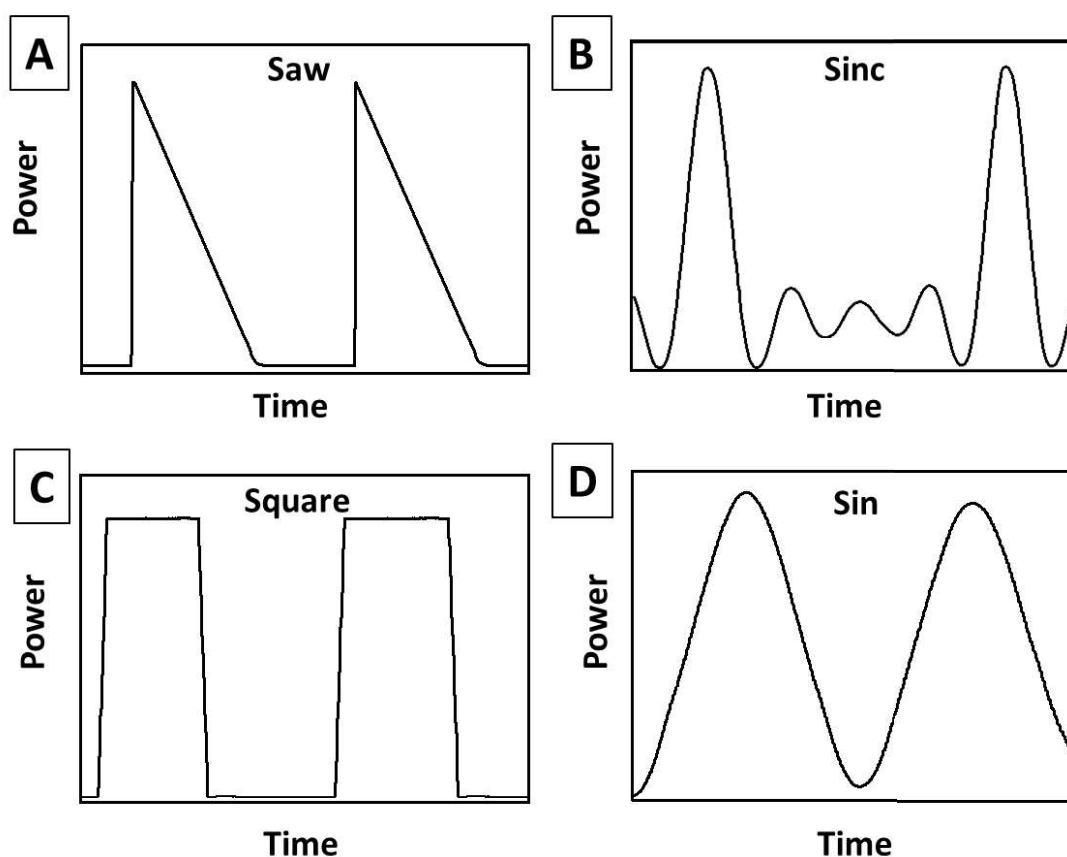


Рис. 2.13. Схема различных форм световых импульсов, используемых для гидрирования, инициированного плазмонами: А - пилообразные импульсы; В - импульсы Sinc-формы, С - импульсы прямоугольной формы, D - импульсы Sin-формы.

Во всех случаях мощность светодиода на поверхности образца регулировалась на постоянном расстоянии, соответствующему непрерывному освещению. Влияние режимов освещения для обеих реакций представлено на рис. 2.14. В случае этинилсодержащей поверхности наблюдалось небольшое увеличение скорости

гидрирования с переносом для импульсов Sinc- или Sin-форм с низкими частотами (1-10 Гц) (рис. 2.14А). Применение более высоких частот или альтернативных форм импульсов либо не влияет на эффективность запуска плазмонов, либо даже приводит к более низкой скорости преобразования, причем оба эти эффекта особенно заметны на более высоких частотах. В случае нитрогрупп использование световых импульсов Sinc-формы приводит к значительному увеличению скорости преобразования на частоте около 1 Гц (рис. 2.14В).

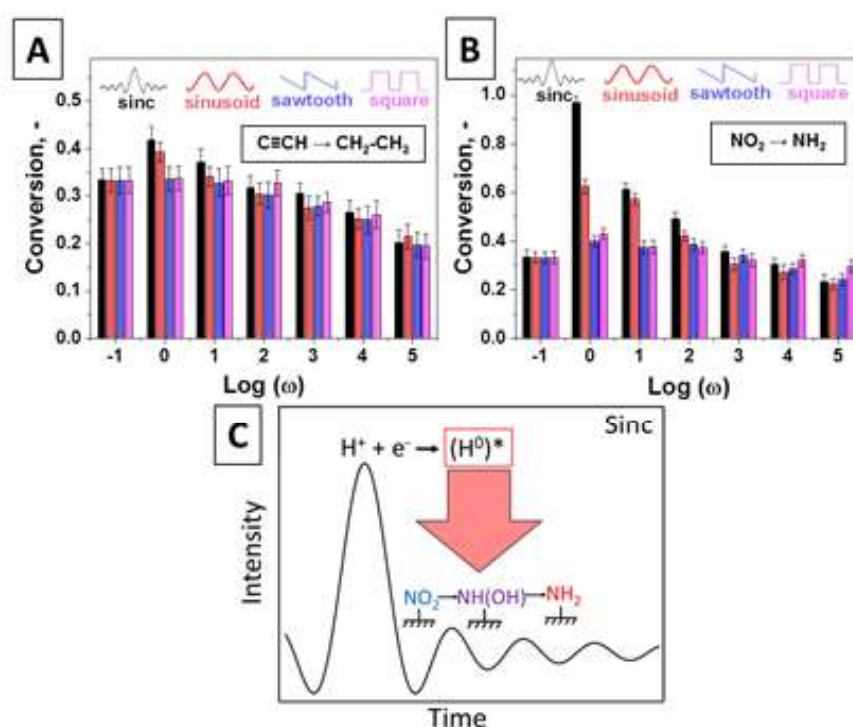


Рис. 2.14. Влияние режима освещения (формы и частоты световых импульсов) на плазмонную конверсию нитро (А) и этинильных (В) групп в процессе гидрогенизации с переносом; (С) - предложенное объяснение увеличения скорости реакции в случае гидрирования нитрогрупп с помощью плазмонов при применении импульсов Sinc-формы.

Мы наблюдали почти полное превращение нитрогрупп по истечении времени, соответствующее их превращению на «одну треть» в режиме непрерывного освещения, что указывает на то, что скорость реакции увеличилась, по крайней мере, в три раза. Аналогичный, но менее выраженный эффект наблюдался для импульсов Sin-формы, где скорость реакции также увеличивается в импульсном режиме с частотой около 1

Гц. Дальнейшее увеличение частоты освещения или применение импульсов прямоугольной или пилообразной формы либо не влияет на преобразование нитрогрупп, либо даже приводит к снижению преобразования на более высоких частотах. Кроме того, эксперименты, зависящие от мощности (рис. 2.15.), указывают на близкую к линейной зависимости обоих преобразований реакции от приложенной мощности светодиода (Sinc-форма, частота 1 Гц), что указывает на «плазмонную природу» наблюдаемого ускорения реакции при импульсном освещении и отсутствии явного теплового вклада в этом случае.

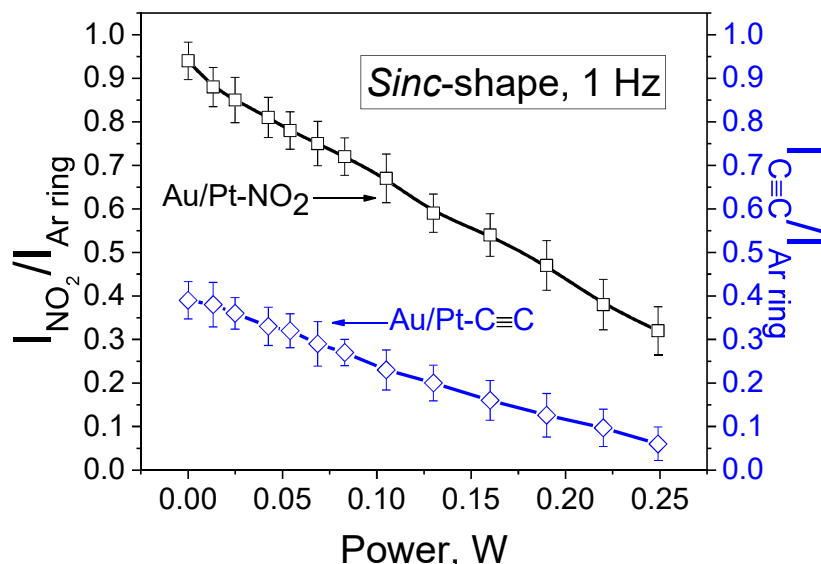


Рис. 2.15. Зависимость мощности гидрирования с переносом 4-нитрофенилена и 4-этинилфенилена при запуске плазмона в импульсном режиме.

Таким образом, правильно подобранный режим освещения может значительно ускорить гидрирование нитрогрупп и лишь незначительно повлиять на гидрирование ненасыщенных этиленовых фрагментов. Мы предполагаем, что наблюдаемое удельное увеличение скорости реакции для Sinc-образных световых импульсов может быть связано со сложной гетеро- и фото-природой плазмонной химии. Действительно, активный водород генерируется из воды вблизи поверхности биметаллической решетки при помощи плазмонов (остаточное отверстие захватывается ТЕОА - рис. 2.16) [49-52], и эту часть реакции можно рассматривать как наиболее энергетически требовательной. Вероятно, активная генерация водорода происходит под действием более интенсивного пика в Sinc-образных импульсах (рис. 3.12С). Затем последующие, менее интенсивные

пики отвечают за активацию с помощью плазмонов привитых нитрогрупп, которые отделены от биметаллической решетки фенильным мостиком и не могут быть первично активированы каталитическим слоем Pt. Наконец, активированные нитрогруппы реагируют с ранее образованным водородом. В связи с этим высокая чувствительность нитрогрупп к возбуждению плазмонов и совпадение времен жизни промежуточного продукта реакции (нитрозо- или фенилгидроксиламинных групп) с частотой запуска (в отличие от промежуточного продукта этинилгидрирования) [48, 53, 54] могут объяснить наблюдаемое явление. увеличение скорости превращения гидрирования с переносом в случае нитрогрупп (рис. 2.16).

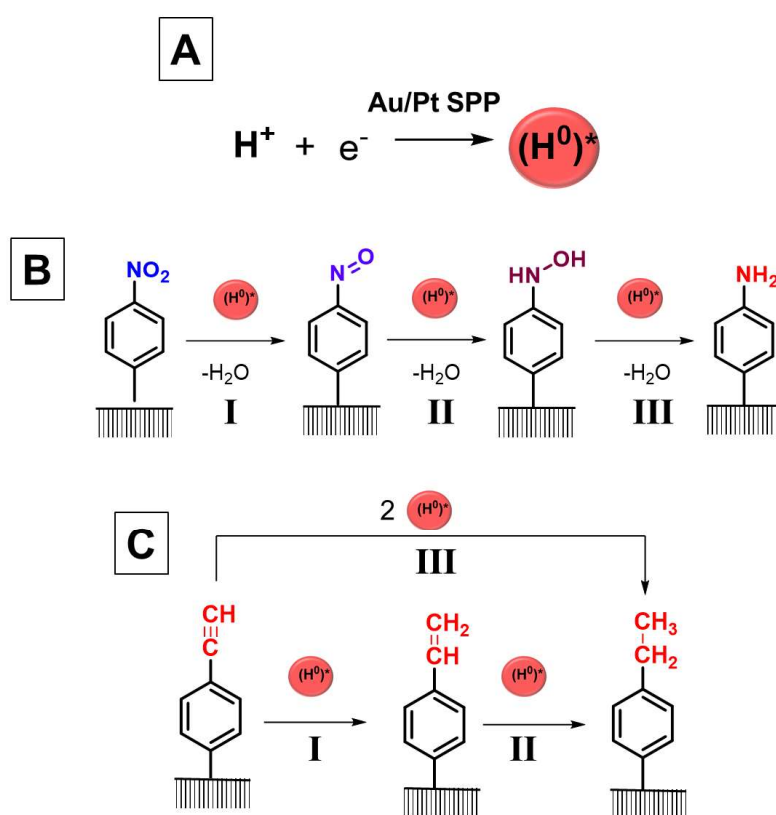


Рис. 2.16. (А) Плазмон-индуцированная образование водорода из решетки Au / Pt, (В) - упрощенный механизм реакции восстановления 4-нитрофенильной группы и (С) - упрощенный механизм реакции восстановления 4-этинилфенильной группы.

Следует также отметить, что для гидрирования 4-этинилфенилена также можно ожидать некоторого рода «обратное» явление в случае определенных частот (соответствие времени жизни промежуточных продуктов реакции). Однако в случае восстановления этинильной группы мы наблюдали прямой механизм гидрирования до алкана (рис. 2.16), промежуточное типичное время жизни (с алкеном или аналогичной структурой) находится в масштабе наносекунд [55], что, в свою очередь, требует

применение импульсов с частотой гигагерца. Применение таких световых частот может кардинально изменить физику самого процесса с точки зрения появления многофотонного поглощения или значительного вклада явлений локального нагрева.

2.4. Исследование возможности контроля за ходом реакции и хемоселективностью.

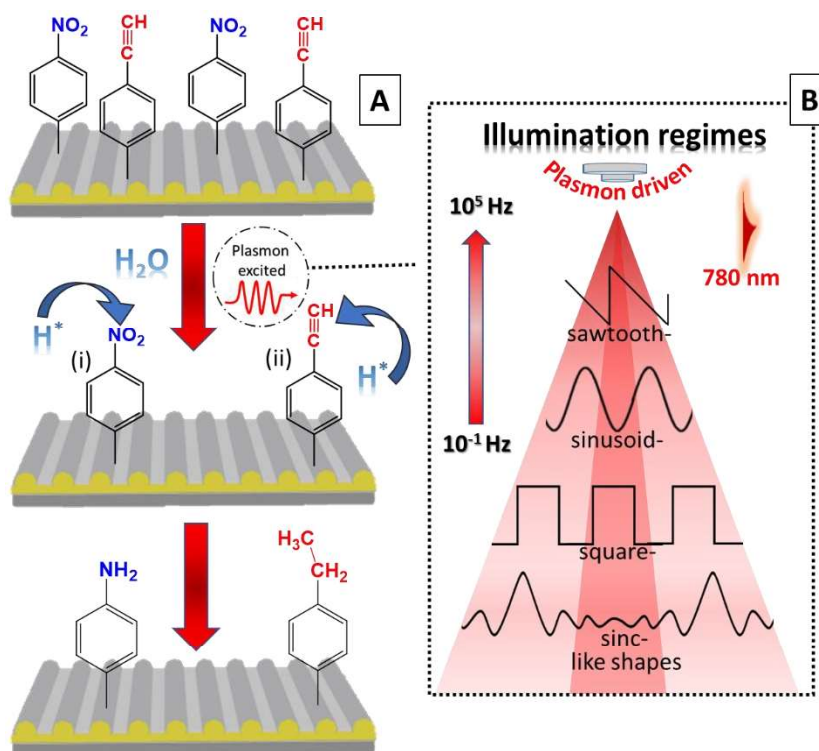


Рис. 2.17. Схема предлагаемого метода

Наблюдаемые зависимости могут найти применение в кинетическом контроле хемоселективности реакции. Чтобы продемонстрировать возможности разработанной стратегии селективного гидрирования с переносом, мы провели одновременное гидрирование нитро- и этинильных групп, привитых на одну биметаллическую решетку. Схема предлагаемого метода представлено на рис.2.17.

Исходя из предыдущих результатов, мы выбрали два режима освещения - непрерывный и импульсный (импульсы Sinc-образной формы с частотой 1 Гц). Наш экспериментальный подход для пространственно селективной прививки 4-нитрофениленовых и 4-этинилфениленовых групп на поверхности биметаллической решетки схематически представлен на рис. 2.18. Для этого мы использовали коллоидную литографию и паровой отжиг для создания маски на поверхности образца для ковалентного присоединения этинилфениленовых фрагментов. На следующем

этапе мы сняли маску и выполнили прививку 4-нитрофениловых групп на доступную (неэкранированную - $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$) металлическую поверхность.

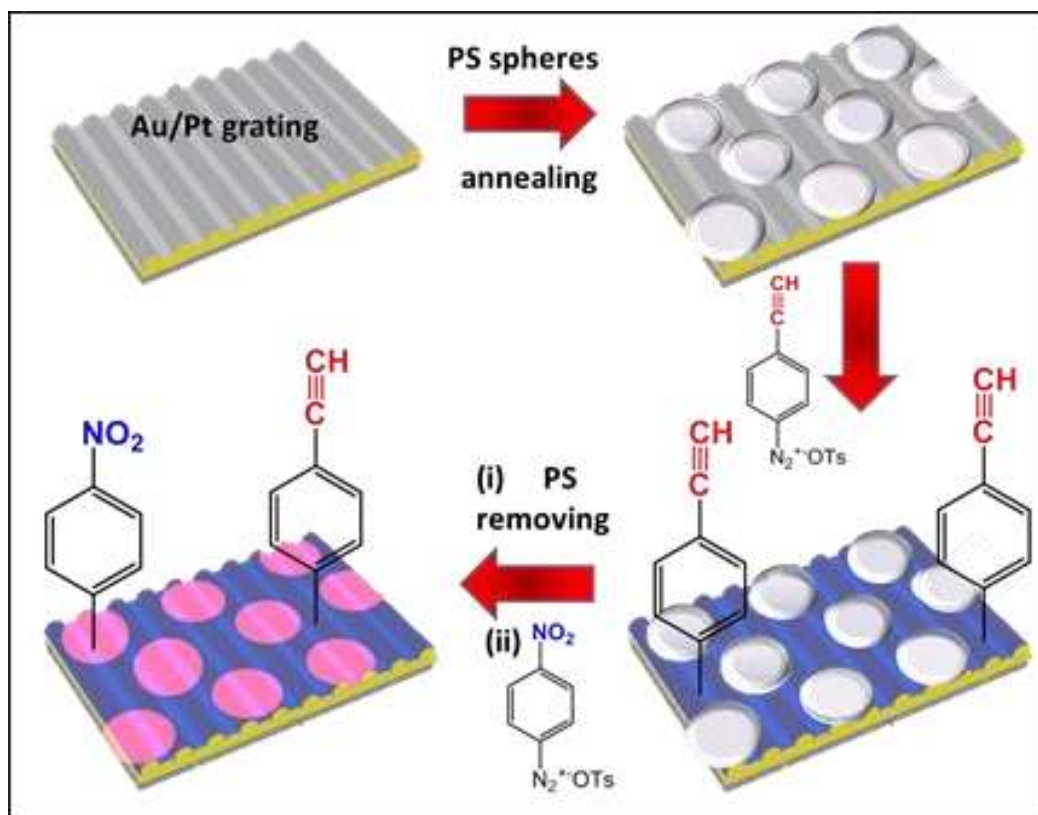


Рис. 2.18. Схема пространственно-селективной прививки - $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$ и - $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ на поверхность биметаллической решетки

Морфология поверхности и химическая структура привитых групп на решетке были проверены с использованием AFM и XPS спектроскопий после 1-го и 2-го этапов прививки (рис. 2.19. и таблица 2). Создание и последующее исчезновение пустот в структуре органического слоя свидетельствует об успешности примененных методик формирования пространственно разделенных нитро- и ацетиленосодержащих областей на активной поверхности плазмонной решетки.

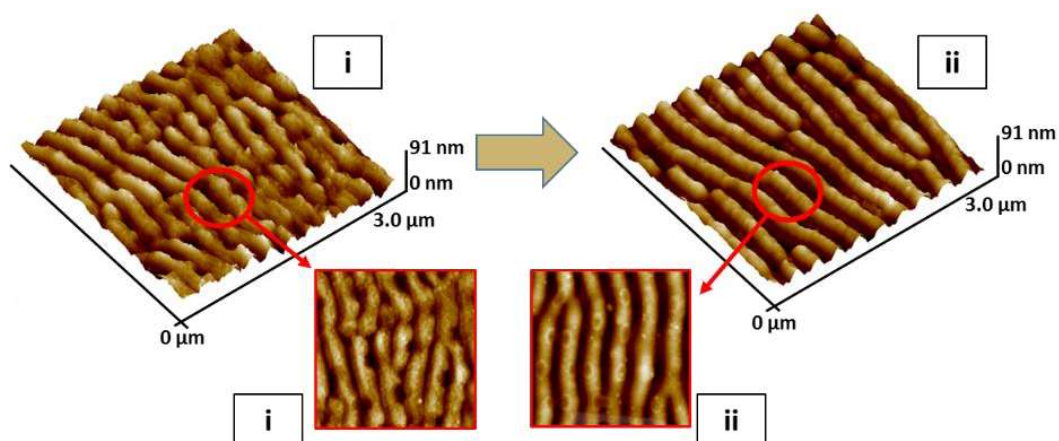


Рис. 2.19. Морфология поверхности, измеренная AFM спектроскопией после модификаций группой- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$ (i) и - $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ (ii).

Таблица 2 XPS данные поверхностных концентраций элементов на последующих стадиях приготовления биметаллической решетки, прививки и гидрирования с помощью плазмонов привитых органических фрагментов.

	Surface elemental concentration (at. %)				
Sample	Au (4f)	Pt (4f)	O (1s)	C (1s)	N (1s)
Au	67.9	0	6.1	26	0
Au/Pt	16.1	41.5	9.7	32.7	0
Au/Pt- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C}$	0.2	6.7	11.0	82.3	0
Au/Pt- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	0.1	6.8	11.8	81.3	0
Au/Pt- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	0.1	6.5	21.1	66.9	5.4
Au/Pt- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$	0.1	6.1	12.9	75.1	5.8
Au/Pt-($\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C}/\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$)	0.2	6.2	12.8	79.1	1.7
Au/Pt-($\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$)	0.1	6.0	10.9	81.4	1.6*

* После срабатывания импульсного света (форма импульса Sinc, частота 1 Гц).

В спектрах комбинационного рассеяния, представленных на рис. 2.20, наблюдаются характеристические полосы обеих химических групп вместе со спектральными изменениями после 40 мин освещения в непрерывном и импульсном режимах. Как видно, в непрерывных режимах происходит уменьшение интенсивности полос 4-нитро- (при 1314 см^{-1}) и 4-этинил (при 20020 см^{-1}), но ни один из этих процессов не становится доминирующим. Для Sinc-образного света запуск с частотой 1

Гц приводит к полному исчезновению характеристической полосы -NO_2 и лишь небольшому снижению интенсивности полосы 4-этинила.

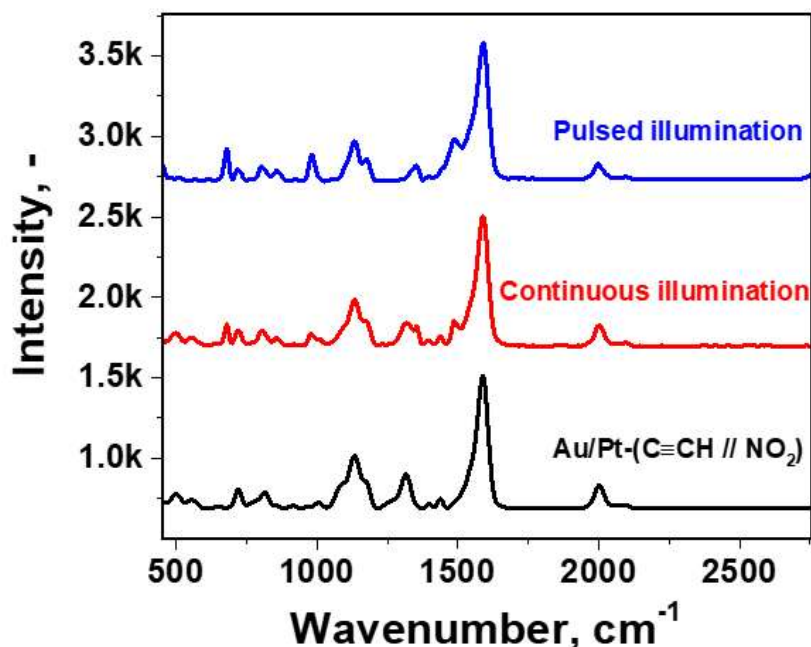


Рис. 2.20. Спектры комбинационного рассеяния, измеренные до и после гидрирования с переносом химических групп - $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$ и $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$. Возбуждение плазмонов производилось в непрерывном или импульсном (Sinc-shape, 1 Гц) режимах.

Мы также выполнили серию измерений во времени после каждых 10 мин для оценки конверсии реакции (рис. 2.21). Как видно, переключение режима освещения позволяет ускорить превращение нитрогрупп более, чем в три раза на всех стадиях реакции без значительного влияния на параллельную реакцию гидрирования этинильных фрагментов. Другими словами, применение импульсного света Sinc-образной формы приводит к значительному ускорению определенного химического превращения с помощью плазмонов, что делает возможной регулируемую светом настройку хемоселективности реакции, даже в том случае, когда два параллельных процесса происходят на одном и том же участке под плазмоном.

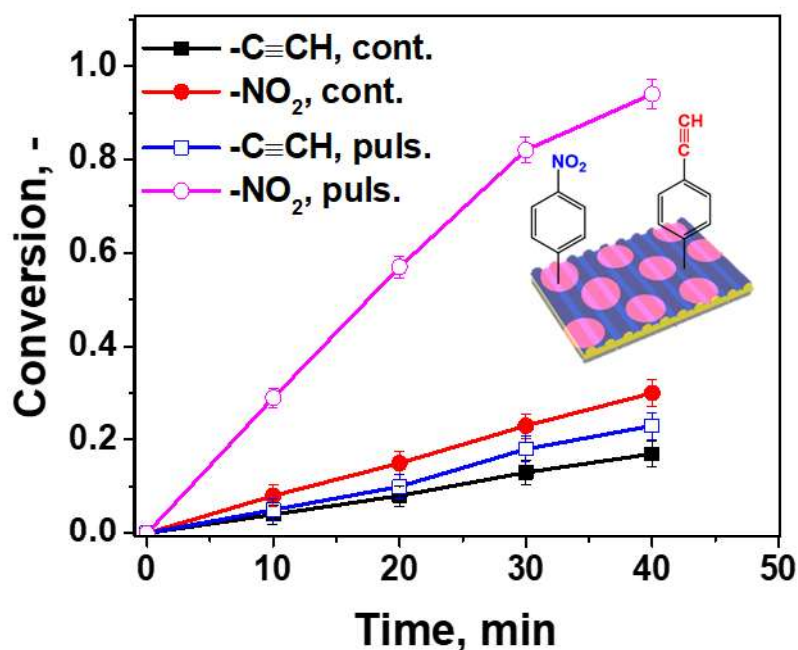


Рис. 2.21. Преобразование нитро- и этинильных групп с временной зависимостью при гидрировании с переносом, инициированном плазмонами, в непрерывном или импульсном (частота 1 Гц, форма импульса Sinc) режимах освещения.

Наконец, мы провели контрольный эксперимент, в котором количество газообразного водорода было введено в реактор, содержащий биметаллическую решетку Au / Pt с привитыми химическими фрагментами -NO_2 и $\text{-C}\equiv\text{CH}$. Количество введенного водорода соответствовало количеству, выделяемому решеткой Au / Pt (без привитых органических фрагментов) в присутствии воды и ТЕОА (оценено в отдельных экспериментах). Плазмонное гидрирование проводили в сухих условиях при атмосферном давлении и оценивали с помощью последующих измерений SERS (рис. 2.22). Полученные спектры свидетельствуют о сохранении интенсивностей характеристических полос 4-этинилфенилена и 4-нитрофенилена, т. е. об отсутствии гидрирования газообразным водородом. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемое гидрирование вызвано в основном активным водородом, который появился из-за расщепления воды на Au / Pt биметаллической решетке.

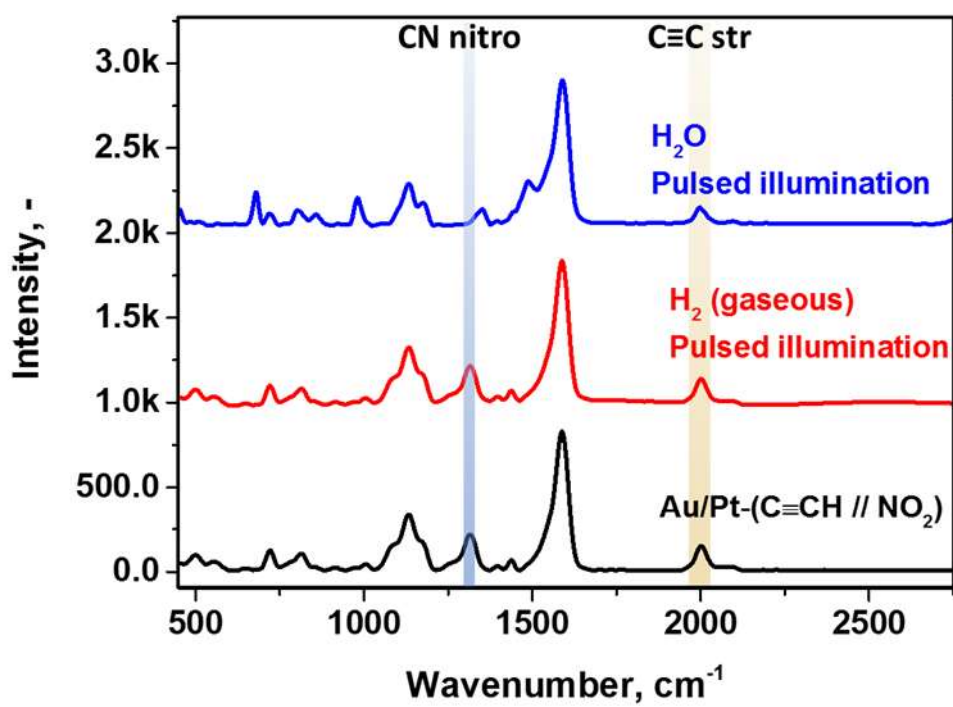


Рис. 2.22. Плазмонное гидрирование (импульсный режим, Sinc-форма, частота 1 Гц) в присутствии H₂ и без H₂).

Глава 3. Материалы и методы

3.1. Материалы

Гидрат платинохлористоводородной кислоты ($\geq 99,9\%$), L-аскорбиновая кислота ($\geq 99,0\%$), уксусная кислота (чистота реактива, $\geq 99,0\%$), толуол (99%), 4-этиниланилин (97%), моногидрат п-толуолсульфоновой кислоты (ACS реагент, $\geq 98,5\%$), трет-бутилнитрит (90%), диэтиловый эфир, деионизированная вода, метанол (аналитический стандарт), ацетон ($\geq 99,9\%$), 4-нитробензонитрил (97%), триэтаноламин (ТЕОА) были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Раствор Су-8 был закуплен у Microchem, Германия. Коллоидная суспензия микросфер полистерена (ПС) (микросферы ПС, размер 500 нм) была поставлена компанией Alfa Aesar. Золотые мишени для нанесения металлов (чистота металлов 4 N) были закуплены у Safina.

3.2. Методика получения биметаллической плазмон-активной решетки.

На плоскую полимерную тонкую пленку был нанесен узор в виде периодической решетки с помощью эксимерного лазера ($5 \times 10 \text{ мм}^2$). Затем был нанесен тонкий слой золота толщиной около 25 нм на поверхность полимера методом термического испарения ($t = 0,15 \text{ мин}$, $I = 20 \text{ мА}$, плотность скорости = $0,1 \text{ нм / мин}$). Затем полученную золотую решетку погружали в 10 мМ водный раствор H_2PtCl_6 с последующим добавлением по каплям 100 мМ водного раствора аскорбиновой кислоты при перемешивании (объемное соотношение растворов 2,5: 1 соответственно). Подложки из Au замачивали в реакционной смеси на несколько минут, а затем промывали деионизированной водой и сушили на воздухе.

3.3. Методика гидрирования с переносом, инициированного плазмонами, 4-этинилфенильной и 4-нитрогрупп.

Нанесение массивов сфер из однослойного полистирола (ПС).

Суспензию ПС осторожно капали на поверхность Au / Pt решетки и растворитель постепенно испаряли при 40°C на воздухе, что приводило к образованию монослоя ПС микросфер. Полученные структуры отжигались в парах толуола (парциальное давление $1 \times 10^3 \text{ Па}$) при температуре окружающей среды в течение 30 мин.

Модификация ADT-NO₂

ADT-NO₂ (5 мМ раствор в воде) прививали электрохимически (0,5 В, 2 мин) через маску ПС микросфер. После прививки образцы промывали ультразвуком водой, метанолом и ацетоном. ПС коллоидный слой удаляли толуолом. В результате на поверхности были получены массивы полых сфер.

Модификация ADT-C≡C

ADT-C≡C (5 мМ раствор в воде) прививали электрохимически (0,5 В, 2 мин) через маску ПС микросфер. После прививки образцы промывали ультразвуком водой, метанолом и ацетоном. ПС коллоидный слой удаляли толуолом. В результате на поверхности были получены массивы полых сфер.

Тонкие пленки благородных металлов были самопроизвольно модифицированы путем вымачивания в 3 мМ свежеприготовленном водном растворе ADT-COOH (которая позволяет формировать стабильные, ковалентно связанные с поверхностью карбоксильные группы), в течение 15 мин. После модификации пленки промывали водой, метанолом и ацетоном в течение 20 минут и сушили в эксикаторе в течение 2 часов.

Реакции гидрирования, инициированные плазмонами, проводили путем погружения модифицированной решетки Au / Pt (1 см²) в 3 мл водного раствора триэтаноламина (ТЕОА, 5 мас.%, Добавленный в качестве поглотителя дырок) в чашке Петри и освещения коммерчески доступный высокомоощным светодиодом с длиной волны 780 нм (мощность на поверхности образца отрегулирована до 0,25 Вт, световое пятно 3,14 см², расстояние от образца 1 см). Освещение производилось либо в непрерывном, либо в импульсном режимах с различной формой и частотой импульсов. Импульсный режим освещения (форма и частота импульсов) контролировался с помощью программы Little Embedded Oscilloscope (LEO), которая подключалась к компьютеру и драйверу светодиода с помощью микроконтроллера. После гидрирования образцы промывали водой и метанолом, сушили в условиях окружающей среды.

3.4. Используемые методики для характеристики поверхности

УФ-видимые измерения проводили с использованием спектрометра Lambda 25 UV-Vis-NIR (PerkinElmer, США) в диапазоне 600–1000 нм с линейно поляризованным светом.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) выполняли с использованием спектрометра Omicron Nanotechnology ESCAProbeP, снабженного источником монохроматизированного Al K α рентгеновского излучения, работающего при 1486,6 эВ.

Измерения с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили с использованием микроскопа Icon (Brucker) в режиме пиковой силы. Мощность светодиода определялась с помощью интегрирующего датчика мощности фотодиода (Thorlabs, Inc.).

Рамановское рассеяние измеряли на спектрометре ProRaman-L с длиной волны возбуждения 785 нм (плотность мощности ~ 40 мкВт / мкм², время накопления - 100 с, усреднение спектров - 3 раза).

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) выполняли на приборе LYRA3 GMU (Tescan, CR). Спектры СЭМ регистрировались в течение 20 мин при рабочем напряжении 10 кВ и токе пучка 600 пА. Данные рентгеновской дифракции собирали на рентгеновском дифрактометре PAN аналитический X'Pert PRO с использованием излучения Cu K α (1,5406 Å).

Для измерения протекания реакции с временной зависимостью образцы погружали в воду (с добавлением триэтаноламина, 5 мас.%) И освещали светодиодом 780 нм в непрерывном или импульсном режимах. Мощность светодиода на поверхности образца была доведена до среднего постоянного уровня (0,25 Вт/см²) с помощью контрольных измерений. Освещение образцов прекращали через определенные промежутки времени, образцы осторожно промывали водой и метанолом, сушили на воздухе и снимали спектры комбинационного рассеяния. Каждый эксперимент с освещением в разных условиях повторяли трижды на разных образцах.

Выводы

1. Получена биметаллическая Au/Pt-решетка для проведения дальнейших экспериментов, в которых слой Pt являлся катализатором для расщепления воды и образования водорода.
2. Продемонстрировано, что водород, генерируемый из воды при помощи локализованного поверхностного плазмонного резонанса, может быть использован для селективного гидрирования. В качестве модельной реакции использовалось гидрирование 4-нитрофенильной и 4-этинилфенильной группы, привитых на поверхность полученной решетки.
3. Была проведена оценка зависимости конверсии поверхностных групп от частоты и формы импульса. Установлено, что использование синк-образных импульсов увеличивает скорость гидрирования нитро групп на низких частотах, однако установлено, что данный эффект намного слабее при гидрировании ацетиленовых групп.
4. Разработан способ контроля за протеканием химической реакции с помощью поверхностного плазмонного резонанса. Продемонстрирована возможность кинетического контроля хемоселективности с помощью подходящего режима освещения.

Список используемых сокращений

AFM – атомно-силовая микроскопия

ADT - соль арендиазония

TEOA - триэтаноламин

Au - золото

Pt - платина

SERS - поверхностно-улучшенная раманская спектроскопия

Литература

- [1] Hasan S., Danishuddin M., Khan A. U. Inhibitory effect of zingiber officinale towards Streptococcus mutans virulence and caries development: in vitro and in vivo studies //Bmc Microbiology. – 2015. – Т. 15. – №. 1. – С. 1-14.
- [2] Bhaviripudi S. et al. CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts //Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Т. 129. – №. 6. – С. 1516-1517.
- [3] Yan Q. L. et al. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials //Nanoscale. – 2016. – Т. 8. – №. 9. – С. 4799-4851.
- [4] Tiwari D. K., Behari J., Sen P. Application of nanoparticles in waste water treatment 1. – 2008.
- [5] Chui S. S. Y. et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃ (TMA) ₂ (H₂O) ₃]_n //Science. – 1999. – Т. 283. – №. 5405. – С. 1148-1150.
- [6] Germain J., Fréchet J. M. J., Svec F. Nanoporous polymers for hydrogen storage //small. – 2009. – Т. 5. – №. 10. – С. 1098-1111.
- [7] Cui Y. et al. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species //science. – 2001. – Т. 293. – №. 5533. – С. 1289-1292.
- [8] Wang Y. et al. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities //Separation and Purification Technology. – 2008. – Т. 62. – №. 3. – С. 727-732.
- [9] Kesapragada S. V. et al. Nanospring pressure sensors grown by glancing angle deposition //Nano letters. – 2006. – Т. 6. – №. 4. – С. 854-857.
- [10] Wang Y., Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications //Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – Т. 2. – №. 34. – С. 6921-6939.
- [11] Gerion D. et al. Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots //The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Т. 105. – №. 37. – С. 8861-8871.
- [12] Quantum Dot Fundamentals | Samsung Display PID

- [13] Cheng X. Nanostructures: fabrication and applications //Nanolithography. – Woodhead Publishing, 2014. – C. 348-375.
- [14] Muhammed M. Engineering of nanostructured materials //Nanostructures: synthesis, functional properties and applications. – Springer, Dordrecht, 2003. – C. 37-79.
- [15] Yu H. D. et al. Chemical routes to top-down nanofabrication //Chemical Society Reviews. – 2013. – T. 42. – №. 14. – C. 6006-6018.
- [16] Bellah M. et al. Nanostructures for medical diagnostics //Journal of Nanomaterials. – 2012. – T. 2012.
- [17] Baglin J. E. E. Ion beam nanoscale fabrication and lithography—a review //Applied Surface Science. – 2012. – T. 258. – №. 9. – C. 4103-4111.
- [18] Kawata S. et al. Finer features for functional microdevices //Nature. – 2001. – T. 412. – №. 6848. – C. 697-698.
- [19] Yadav T. P., Yadav R. M., Singh D. P. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites //Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – T. 2. – №. 3. – C. 22-48.
- [20] Carlsson J. O., Martin P. M. Chemical vapor deposition Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings //Science, Technology and Applications. – 2010. – C. 444-445.
- [21] Pottathara Y. B. et al. Synthesis and processing of emerging two-dimensional nanomaterials //Nanomaterials Synthesis. – Elsevier, 2019. – C. 1-25.
- [22] Binions R., Parkin I. P. Novel Chemical Vapour Deposition Routes to Nanocomposite Thin Films //Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications. – IntechOpen, 2011.
- [23] Ogawa F., Masuda C., Fujii H. In situ chemical vapor deposition of metals on vapor-grown carbon fibers and fabrication of aluminum-matrix composites reinforced by coated fibers //Journal of materials science. – 2018. – T. 53. – №. 7. – C. 5036-5050.

[24] Zhang J., Goto T. Fabrication of Al₂O₃-Cu Nanocomposites Using Rotary Chemical Vapor Deposition and Spark Plasma Sintering //Journal of Nanomaterials. – 2015. – T. 2015.

[25] Valentin E. et al. Self-assembly fabrication of high performance carbon nanotubes based FETs //MRS Online Proceedings Library. – 2003. – T. 772. – №. 1. – C. 471-477.

[26] Asmatulu R. Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys //Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials. – Woodhead Publishing, 2012. – C. 357-374.

[27] Biswas A. et al. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects //Advances in colloid and interface science. – 2012. – T. 170. – №. 1-2. – C. 2-27.

[28] Oliveira M., Machado A. V. Preparation of polymer-based nanocomposites by different routes. – 2013.

[29] Lu Y. et al. Hydroxyapatite nanomaterials: synthesis, properties, and functional applications //Nanomaterials from clay minerals. – Elsevier, 2019. – C. 485-536.

[30] Padmanabhan S. K. et al. Sol-gel synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods //Particuology. – 2009. – T. 7. – №. 6. – C. 466-470.

[31] Daraio C., Jin S. Synthesis and patterning methods for nanostructures useful for biological applications //Nanotechnology for biology and medicine. – Springer, New York, NY, 2012. – C. 27-44.

[32] Neto V. O. S. et al. Water Treatment Devices Based on Zero-Valent Metal and Metal Oxide Nanomaterials //Nanomaterials Applications for Environmental Matrices. – Elsevier, 2019. – C. 187-225.

- [33] Prasad S. et al. Engineered nanomaterials: nanofabrication and surface functionalization //Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures. – Elsevier, 2018. – C. 305-340.
- [34] Moncada E., Quijada R., Retuert J. Nanoparticles prepared by the sol–gel method and their use in the formation of nanocomposites with polypropylene //Nanotechnology. – 2007. – T. 18. – №. 33. – C. 335606.
- [35] Kumar D. S., Kumar B. J., Mahesh H. M. Quantum nanostructures (QDs): an overview //Synthesis of Inorganic Nanomaterials. – 2018. – C. 59-88.
- [36] Rus A., Leordean V. D., Berce P. Silver Nanoparticles (AgNP) impregnated filters in drinking water disinfection //MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2017. – T. 137. – C. 07007.
- [37] Ayinde W. B. et al. Green synthesis of AgMgOnHaP nanoparticles supported on chitosan matrix: defluoridation and antibacterial effects in groundwater //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – T. 8. – №. 5. – C. 104026.
- [38] Krithiga N., Rajalakshmi A., Jayachitra A. Green synthesis of silver nanoparticles using leaf extracts of Clitoria ternatea and Solanum nigrum and study of its antibacterial effect against common nosocomial pathogens //Journal of Nanoscience. – 2015. – T. 2015.
- [39] Alizadeh H., Salouti M., Shapouri R. Bactericidal effect of silver nanoparticles on intramacrophage brucella abortus 544 //Jundishapur journal of microbiology. – 2014. – T. 7. – №. 3.
- [40] Durán N. et al. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity //Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2016. – T. 12. – №. 3. – C. 789-799.
- [41] Mohanty S. et al. An investigation on the antibacterial, cytotoxic, and antibiofilm efficacy of starch-stabilized silver nanoparticles //Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2012. – T. 8. – №. 6. – C. 916-924.
- [42] Wiley B. J. et al. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. – 2006.
- [43] Pattnaik P. Surface plasmon resonance //Applied biochemistry and biotechnology. – 2005. – T. 126. – №. 2. – C. 79-92.

- [44] Sharma B. et al. SERS: Materials, applications, and the future //Materials today. – 2012. – T. 15. – №. 1-2. – C. 16-25.
- [45] Haynes C. L., McFarland A. D., Van Duyne R. P. Surface-enhanced Raman spectroscopy. – 2005.
- [46] Kudelski A. Analytical applications of Raman spectroscopy //Talanta. – 2008. – T. 76. – №. 1. – C. 1-8.
- [47] Ardagh M. A. et al. Catalytic resonance theory: parallel reaction pathway control //Chemical Science. – 2020. – T. 11. – №. 13. – C. 3501-3510.
- [48] Qi J. et al. Dynamic Control of Elementary Step Energetics via Pulsed Illumination Enhances Photocatalysis on Metal Nanoparticles //ACS Energy Letters. – 2020. – T. 5. – №. 11. – C. 3518-3525.
- [49] Xu Q. et al. Constructing 2D/2D Fe₂O₃/g-C₃N₄ direct Z-scheme photocatalysts with enhanced H₂ generation performance //Solar Rrl. – 2018. – T. 2. – №. 3. – C. 1800006.
- [50] He K. et al. Multi-functional Ni₃C cocatalyst/gC₃N₄ nanoheterojunctions for robust photocatalytic H₂ evolution under visible light //Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – T. 6. – №. 27. – C. 13110-13122.
- [51] Zhang J. S. et al. An efficient ternary photocatalyst via anchoring nickel complex and nickel oxides onto carbon nitride for visible light driven H₂ evolution //International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – T. 46. – №. 11. – C. 7782-7793.
- [52] Cai J. G. et al. Dinuclear iridium (III) complexes containing bibenzimidazole and their application to water photoreduction //ACS Catalysis. – 2014. – T. 4. – №. 6. – C. 1953-1963.
- [53] Il'ichev Y. V., Schwörer M. A., Wirz J. Photochemical reaction mechanisms of 2-nitrobenzyl compounds: methyl ethers and caged ATP //Journal of the American Chemical Society. – 2004. – T. 126. – №. 14. – C. 4581-4595.
- [54] Takeuchi N., Kanai Y., Selloni A. Surface reaction of alkynes and alkenes with H-Si (111): A density functional theory study //Journal of the American Chemical Society. – 2004. – T. 126. – №. 48. – C. 15890-15896.

[55] Guselnikova O. et al. Plasmon Catalysis on Bimetallic Surface—Selective Hydrogenation of Alkynes to Alkanes or Alkenes //The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – T. 122. – №. 46. – C. 26613-26622.